

Treball fi de grau

Grau en Enginyeria Química

Preparació de nous termoestables multifuncionals obtinguts mitjançant curat dual de mescles d'acetoacetats i acrilats/metacrilats

MEMÒRIA

Autor: Anna Ruiz Manuel
Director: Xavier Ramis Juan; Xavier Fernández Francos
Convocatòria: Gener 2017



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de
Barcelona



Resum

Els polímers termoestables són aquells materials que canvien irreversiblement sota la influència de calor, llum, agents fotoquímics i químics. Poseeixen una alta estabilitat tèrmica gràcies a la seva xarxa tridimensional espacial enllaçant-se amb enllaços covalents. Degut a aquestes característiques, són molt utilitzats a la indústria.

La selecció adequada de monòmers i de la química de reacció permet obtenir, mitjançant l'anomenat curat dual, materials fets a mida i amb propietats diferenciades al final de cada etapa de curat, podent a més a més, els materials ser estables i conformables al final de la primera etapa del curat.

Els sistemes de curat dual poden ser utilitzats en moltes aplicacions ja que aporten gran flexibilitat al disseny del producte. Tenint en compte l'avantatge que aporta la seqüencialitat de la reacció en dues etapes, es poden escollir les propietats del producte que es vol obtenir. El primer pas del curat en moltes reaccions de curat dual és una reacció click autolimitant, la qual aporta una gran selectivitat.

En aquest treball es tracta d'una addició de Michael duta a terme a temperatura ambient. El segon pas és una fotopolimerització mitjançant llum UV on s'obté un producte final d'alta densitat i amb les propietats elàstiques desitjades. En aquest projecte, s'ha estudiat un cas en particular de curat dual utilitzant barreges d'acetoacetat i acrilats/metacrilats. S'espera obtenir al final de la primera etapa de curat materials emmagatzemables i propietats al final de les dues etapes de curat òptimes per diferents aplicacions, com per exemple adhesius o materials amb memòria de forma.

La metodologia proposada es respectuosa amb el medi ambient ja que es pretén treballar a temperatura moderades, amb un consum energètic baix i amb formulacions lliures de dissolvents. Les tècniques que s'utilitzaran fonamentalment per desenvolupar el projecte són les de l'anàlisi tèrmica i termomecànica, així com l'espectroscòpia infraroja mitjançant transformada de Fourier.

Sumari

RESUM	1
SUMARI	2
1. GLOSSARI	4
2. PREFACI	6
2.1. Origen del Projecte	6
2.2. Motivació	6
3. OBJECTIUS	8
4. INTRODUCCIÓ	9
4.1. Polímers termoestables	9
4.2. Curat dual	12
4.3. Acetoacetat	12
4.4. Acrilat	14
4.5. Reactivitat	15
4.6. Estabilitzadors de reacció i el concepte de latència.....	16
5. PART EXPERIMENTAL	17
5.1. Materials	17
5.2. Preparació de les mostres	18
5.3. Instrumentació	19
5.3.1. Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR).....	19
5.3.2. Calorimetria Diferencial d'Escombrat (DSC)	21
5.3.3. Anàlisi Termogravimètrica (TGA)	23
5.3.4. Anàlisi Termomecànica (TMA).....	24
5.3.5. Anàlisi Termodinamomecànica (DMTA)	26
5.3.6. Transil·luminador UV	28
5.3.7. Forn d'aire calent	29
6. RESULTATS I DISCUSSIÓ	30
6.1. Estudi preliminar	30
6.1.1. Primera etapa	30
6.1.2. Segona etapa	34
6.2. Composicions estudiades	36
6.3. Anàlisi per FTIR	36
6.4. Determinació amb DSC de la T_g després de les dues etapes de curat.....	41



6.5.	Anàlisi termomecànica	44
6.5.1.	Determinació del mòdul elàstic (E') i del factor de pèrdues ($\tan \delta$).....	44
6.5.2.	Determinació de la α_{gel}	46
6.6.	Caracterització de la degradació tèrmica	47
7.	AVALUACIÓ DE L'IMPACTE AMBIENTAL	50
8.	AVALUACIÓ ECONÒMICA	51
9.	CONCLUSIONS	53
10.	AGRAÏMENTS	54
11.	BIBLIOGRAFIA	55
12.	LLISTA DE TAULES	57
13.	LLISTA DE FIGURES	58

1. Glossari

HEMA	Hydroxyl methacrylate
HDDA	1,6-Hexanediol diacrylate
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone
TEGDMA	Triethylene glycol methacrylate
TMPTA	Triethylolpropane triacrylate
FTIR	Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier
DSC	Calorimetria Diferencial d'Escombrat
TGA	Anàlisi Termogravimètrica
TMA	Anàlisi Termomecànica
DMTA	Anàlisi Termodinamomecànica
T_g	Temperatura de transició vítea
T_{g0}	Temperatura de transició vítria de la mostra abans del curat
$_{gel}T_g$	Mínima temperatura de curat que permet la gelificació del material abans d'assolir la vitrificació
$T_{g\infty}$	Representa la temperatura a partir de la qual el curat de la formulació és complet
ΔC_p	Canvi de capacitat calorífica al passar de vitrí a l'estat gomós
T_{max}	Temperatura de màxima velocitat de perdua de pes
TTT	Temps-Transformació-Temperatura
α	Conversió
α_{gel}	Conversió amb gelificació
t_{gel}	Temps de gelificació

β	Velocitat d'escalfament
k	<i>Constant cinètica</i>
ε	Deformació
E'	Mòdul d'emmagatzament
E''	Mòdul de pèrdues
$\tan\delta$	Factor de pèrdues o tangent de delta

2. Prefaci

2.1. Origen del Projecte

Des de fa diversos anys el Laboratori de Termodinàmica i Fisicoquímica del Departament de Màquines i Motors Tèrmics de l'ETSEIB, en col·laboració amb el Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona, desenvolupa projectes d'investigació relacionats amb la caracterització, processat i millora de nous materials termostables utilitzant mètodes i tècniques calorimètriques, termomecàniques i espectroscòpiques.

Es poden destacar els treballs realitzats sobre formigons de polímers, materials compostats per a aplicacions de modelatge (SMC), curat de pintures en pols, materials termoestables amb xarxes *interpenetrade* (IPN), materials epoxídics anisotròpics i resines epoxi amb propietats millorades pel que fa a contracció, fragilitat i reciclabilitat mitjançant, entre d'altres, polímers hiperramificats i estrelles. En l'actualitat el grup està treballant en el desenvolupament de nous materials termoestables multifuncionals obtinguts mitjançant curat dual.

2.2. Motivació

Els polímers termoestables s'obtenen a través de la polimerització de monòmers, oligòmers i barreges d'ells (resines), activada per l'aplicació de calor i llum UV i amb l'ajuda d'iniciadors o catalitzadors. Durant aquest procés, la barreja líquida es transforma en una xarxa reticulada que no flueix amb una gran resistència tèrmica i mecànica. El procés pot dur-se a terme en una etapa (*A-staging*), en la qual la reacció de curat per produir el component final té lloc en un pas, o en dues etapes (*B-staging*), en la qual els precursors polimèrics són precurats en un primer pas, i completament curats després. El *B-staging* és comunament utilitzat en processos complexos i per eliminar colls d'ampolla en la producció. Tot i així, el *B-staging* implica un temps molt ajustat i un control de la temperatura per evitar el sobrecurat en el primer pas. (Flores, M; Tomuta, AM; Fernandez Francos, X; Ramis, X; Sangermano, M; Serra, A, 2013)

Per superar les limitacions del procés en dues etapes, el curat dual (una combinació de dos processos de curat per obtenir un material termoestable) està emergent com una alternativa prometedora ja que permet una transformació flexible sense restriccions temps-temperatura i un millor control de les propietats del material en l'estat intermedi, i sense la necessitat d'usar dissolvents en la primera etapa de curat.

En aquest projecte, s'ha estudiat en particular un sistema de curat dual, on la primera etapa és una addició de Michael acetoacetat-tiol i la segona una polimerització mitjançant llum UV de metacrilats i dels acrilats restants. (Flores, M; Tomuta, AM; Fernandez Francos, X; Ramis, X; Sangermano, M; Serra, A, 2007)

3. Objectius

L'objectiu d'aquest treball és preparar i estudiar les propietats de materials obtinguts mitjançant curat dual seqüencial a partir de barreges d'acetoacetat i acrilats/metacrilats. El curat es duu a terme en dues etapes, la primera és una addició de Michael d'un acetoacetat a un acrilat a temperatura ambient gràcies a l'ajuda d'un catalitzador i la segona és la fotopolimerització també a temperatura ambient de grups metacrilat o de l'excés d'acrilats mitjançant de la irradiació amb llum UV en presència d'un fotoiniciador.

Específicament, els objectius d'aquest treball són els següents:

- Anàlisi de la cinètica de la reacció de l'acetoacetat amb l'acrilat en la primera etapa del curat.
- Estudi de la influència de la quantitat de catalitzador utilitzat en la primera etapa del curat.
- Mesura de les temperatures de transició vítria intermèdies i final del materials preparats.
- Mesura de les propietats dinamo-mecàniques dels materials finals obtinguts.
- Determinació de la gelificació durant la primera etapa del curat.
- Disseny de diferents formulacions depenent de les propietats que interressi que tingui el producte al final.
- Estudi de la millor formulació de metacrilats per la segona etapa del sistema.
- Estudi de la degradació tèrmica de cada material preparat.
- Avaluació de l'impacte ambiental i si seria viable en una indústria.

4. Introducció

4.1. Polímers termoestables

Els polímers es poden classificar segons el seu comportament amb la temperatura en termoplàstics i termoestables. Un material termoplàstic presenta un comportament rígid per sota la seva temperatura de transició vítria (T_g) i és tou quan es troba per sobre, normalment sent líquid degut a l'absència de reticulació entre les cadenes polimèriques. En canvi, un material termoestable per sobre la T_g , queda en un estat gomós i és incapaç de fluir degut a la presència d'una xarxa reticulada. Per aquesta raó, els termoestables no són moldejables un cop han estat curats com els termoplàstics, els quals es poden portar de l'estat vitri al fluid i viceversa. (Pascualt, Sautereau, & Williams, 2002). L'estructura reticulada dels polímers termoestables no és alterada fins que les temperatures elevades causen el trencament dels enllaços i la degradació del material.

La polimerització dels monòmers amb funcionalitat 2 és necessària per formar polímers lineals, mentre que és necessari l'ús de monòmers amb funcionalitat superior a 2 per formar una xarxa polimèrica entrecreuada. (Moszner & Rheinberger, 1995)

La síntesi de polímers termoestables està il·lustrada a la Figura 1. El procés comença amb una fase soluble composta de monòmers (a). Els monòmers s'uneixen a mesura que avança la reacció i les cadenes polimèriques es van formant, incrementant la grandària i el grau de ramificació (b). Durant la conversió dels grups funcionals, hi ha un punt en el que té lloc la gelificació i un macromolècula gegant amb massa molecular infinita es forma (c). Es tracta d'una transformació no reversible a partir de la qual el material canvia de l'estat líquid viscos (soluble) a l'estat d'elastòmer gel no fluid (insoluble). A mesura que avança el curat, la fracció de gel s'incrementa i la quantitat de fase soluble disminueix fins a desaparèixer per crear una xarxa tridimensional (d). (Tejkl, Valis, Kaplanova, Jasurek, & Syrový, 2012)

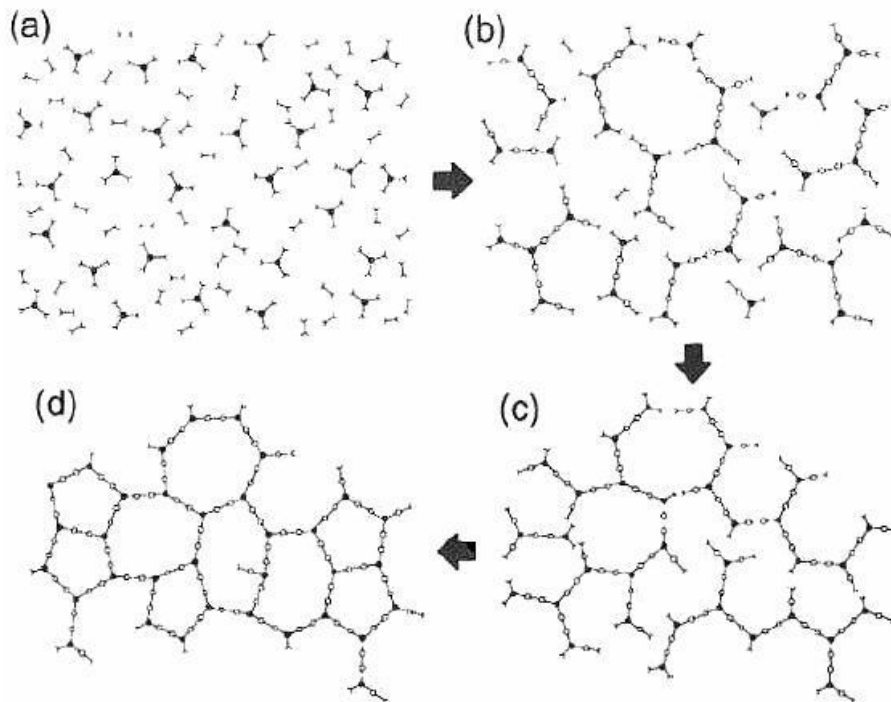


Figura 1. Formació d'una xarxa d'un polímer termoestable durant el procés de curat

La temperatura de transició vítria (T_g) és un paràmetre molt important en els polímers termoplàstics i termoestables, ja que reflecteix el canvi d'un estat rígid, vítri amb baixa mobilitat de les seves cadenes ($T < T_g$) a un estat on hi ha mobilitat d'aquestes cadenes i on poden ocórrer reordenaments ($T > T_g$). La temperatura de transició vítria es determina amb tècniques com *Calorimetria Diferencial d'Escombrat* (DSC) o *Anàlisi Termodinamomecànica* (DMTA).

El procés de curat dels polímers termostables és irreversible, de manera que la caracterització del punt de gelificació és vital des del punt de vista de processat industrial. Cal tenir en compte que un cop s'assoleix la conversió a la gelificació (α_{gel}), el polímer deixa de fluir i, conseqüentment, deixa de ser processable. Si la situació del punt de gelificació no és ben coneguda, es podria produir que el material no es pugui manipular abans del desitjat, amb la conseqüent pèrdua de matèria primera i caldria repetir el processat. (Pascault, Sautereau, & Williams, 2002)

Un altre dels fenòmens físics que es pot produir durant el curat és la vitrificació del material. Es dona quan la temperatura del curat i la T_g de les cadenes creixents coincideixen. A partir d'aquí, la mobilitat de les cadenes disminueix i el curat transcorre lentament. És un fenomen reversible que permet completar el curat per mitjà d'escalfament per sobre de la T_g ($T_c > T_g$). (Odian, 2004)

Per tal d'estudiar el curat dels sistemes termostables, i per a conèixer els diferents estats en que es pot trobar el material, s'utilitzen els diagrames temps-transformació-temperatura (TTT). En un diagrama TTT genèric, com el que es mostra en la Figura 2, poden observar-se diverses zones o regions que corresponen als diferents estats pels que passa el material durant el curat. De la mateixa manera, es pot observar la presència de tres temperatures característiques: T_{g0} , representa la temperatura de transició vítria del material abans de curar i formar la xarxa termostable; $_{gel}T_g$, representa la mínima temperatura de curat que permet la gelificació del material abans d'assolir la vitrificació i $T_{g\infty}$, representa la temperatura a partir de la qual el curat de la formulació és complet.

Aquestes temperatures permeten distingir quatre zones dins el diagrama TTT:

1. Per a $T_c < T_{g0}$, el material no serà capaç de formar entrecreuaments i es trobarà en estat vítri.
2. Per a $T_{g0} < T_c < _{gel}T_g$, la resina líquida reaccionarà fins a que la T_g coincideixi amb la T_c . A partir d'aquest punt s'inicia el procés de vitrificació i, com ja s'ha esmentat anteriorment, la reacció passar a estar controlada per processos difusionals.
3. Per a $_{gel}T_g < T_c < T_{g\infty}$, el material pateix una primera etapa de gelificació i, a mesura que la T_c arriba a la T_g el material tendeix a vitrificar.
4. Per a $T_c > T_{g\infty}$, el material curarà completament i romandrà en estat gomós.

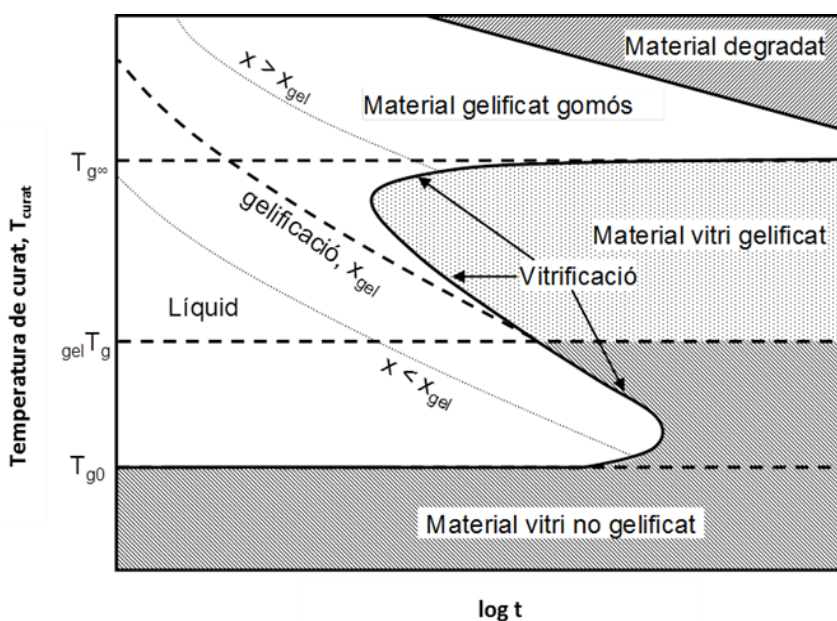


Figura 2. Diagrama TTT d'un sistema termostable

4.2. Curat dual

El curat dual és una alternativa de processament de materials termoestables que consisteix en dos processos reactius que coexisteixen en un sistema, que poden ser activats simultàniament o seqüencialment. Aquestes reaccions han de ser compatibles per tal d'evitar la inhibició entre elles. El curat dual és una manera de millorar els processos convencionals pel que fa al processament flexible i superar alguns inconvenients del *B-staging* citat anteriorment. (González, Fernández Francos, Serra, Sangermano, & Ramis, 2015)

El terme *B-stage* es refereix als sistemes termoestables que es curen mitjançant calor o fotocurats durant un temps curt de temps i posteriorment refredats per prevenir la completa polimerització. A continuació, s'escalfa per reactivar la polimerització i completar el cicle de curat. Un dels inconvenients d'aquesta metodologia és el risc de curar en excés la resina quan és aplicada en una superfície i precurada, perdent algunes de les seves característiques rellevants. En alguns casos, l'ús de dissolvents és necessari en aquest procés per afavorir la bona barreja dels components. (Nair, DP; Cramer, NB; Gaipa, JC; McBride, MK; Matherly, EM; McLeod, RR, 2012)

Hi ha moltes combinacions possibles de processos de curat que condueixen a sistemes de curat dual. (Flores, M; Tomuta, AM; Fernandez Francos, X; Ramis, X; Sangermano, M; Serra, A, 2013)

4.3. Acetoacetat

L'acetoacetat és el carboxilat de l'àcid acetoacètic o àcid 3-oxobutanoic en nomenclatura IUPAC. La fórmula molecular d'aquest àcid carboxílic és $C_4H_6O_3$. Aquest àcid és el compost més simple del grup dels β -cetoàcids.

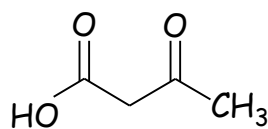


Figura 3. Àcid acetoacètic

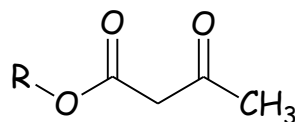


Figura 4. Acetoacetat d'alquil

En aquest projecte s'ha utilitzat un compost anomenat K-FLEX®7301, el qual està basat en la funcionalitat d'un acetoacetat i pot ser entrecreuat amb resines amino, poliamides, poliamines i polímers insaturats. (Industries, 2002). L'elecció de l'ús del K-FLEX®7301 és molt adequada perquè presenta molts avantatges: aporta una excel·lent adhesió i gran resistència a la corrosió i té una viscositat baixa tot i aportar duresa i flexibilitat als productes finals. Gràcies al seu espectre RMN, es va poder determinar la seva estructura (veure també Figura 5): ^1H RMN (CDCl_3/FTA , δ en ppm): 0,87 (t, 3H, CH_2CH_3); 1,38 (q, 2H, CH_3CH_2); 2,25 (s, 9H, COCH_3); 3,4 (s, 6H, COCH_2CO); 4,05 (s, 6H, COOCH_2)

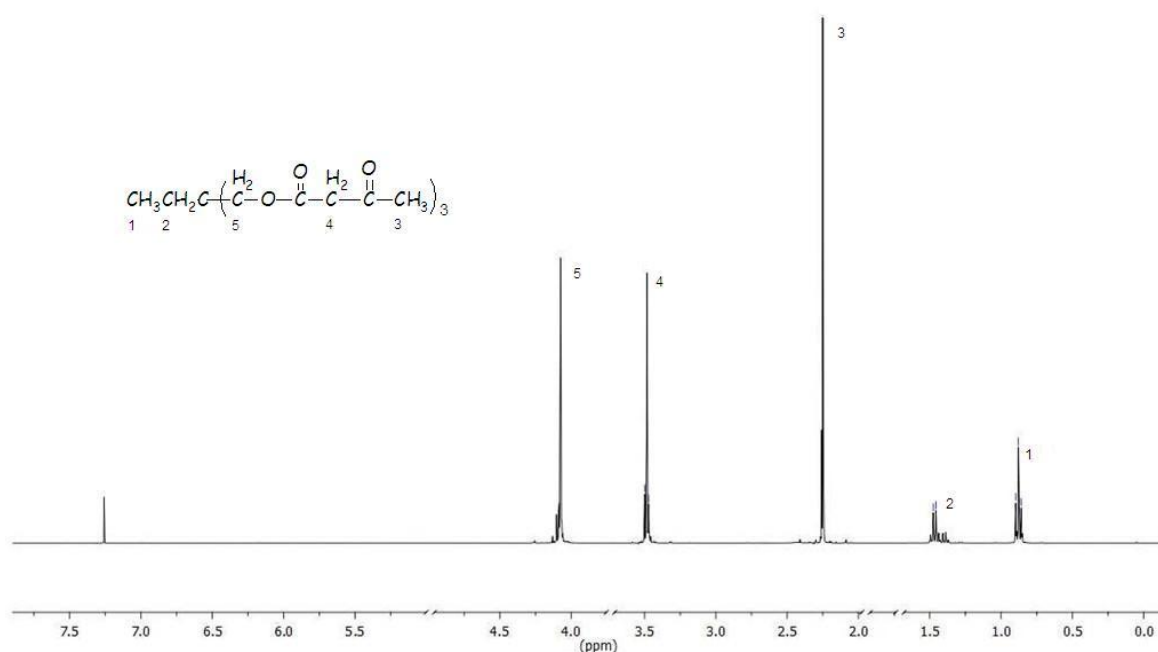


Figura 5. Espectre RMN del K-FLEX®7301

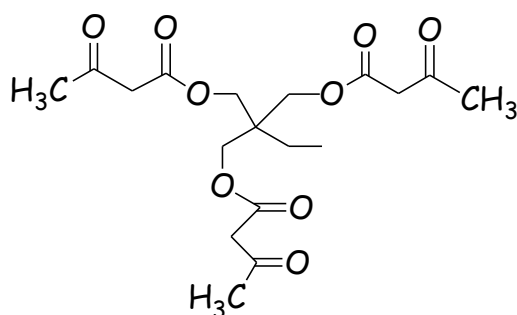


Figura 6. Molècula de K-FLEX®7301

4.4. Acrilat

Els monòmers d'acrilat estan basats en l'estructura de l'àcid acrílic, el qual consisteix en un grup vinil i en un grup àcid carboxílic. Els acrilats són característics per la seva transparència, resistència i elasticitat. Són usats en moltes aplicacions i altament versàtils ja que poden formar polímers lineals o entrecreuats. (Moszner & Rheinberger, 1995)

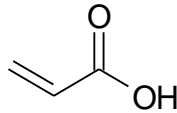


Figura 7. Àcid acrílic

Els acrilats i metacrilats són típicament polimeritzats amb un mecanisme radicalari que consisteix en tres passos: iniciació, propagació i terminació. La iniciació inclou dues reaccions; la primera és la formació de radicals lliures i la segona és l'addició d'aquest radical al primer monòmer M per produir el radical iniciador de la cadena $M_1\cdot$.

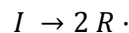


Figura 8. Polimerització cadena radicalària (1)

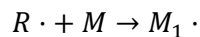


Figura 9. Polimerització cadena radicalària (2)

La propagació consisteix en el creixement de $M_1\cdot$ per les successives addicions d'un gran nombre de monòmers. Cada addició crea un radical nou similar a l'anterior que permet seguir la propagació.

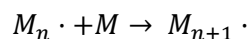


Figura 10. Polimerització cadena radicalària (3)

Finalment, la terminació té lloc quan la propagació de la cadena polimèrica deixa de créixer per una reacció bimolecular entre radicals. Hi ha dos tipus de reacció: per combinació o per desproporció la qual resulta la formació de dues molècules polimèriques; una saturada i una insaturada. La terminació també es pot donar per combinació dels dos tipus de reaccions.

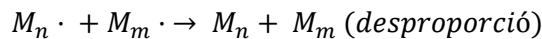
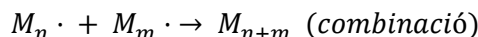


Figura 11. Polimerització cadena radicalària (4)

La polimerització fotoquímica té lloc quan els radicals són produïts mitjançant irradiació amb llum ultraviolada o amb llum visible.

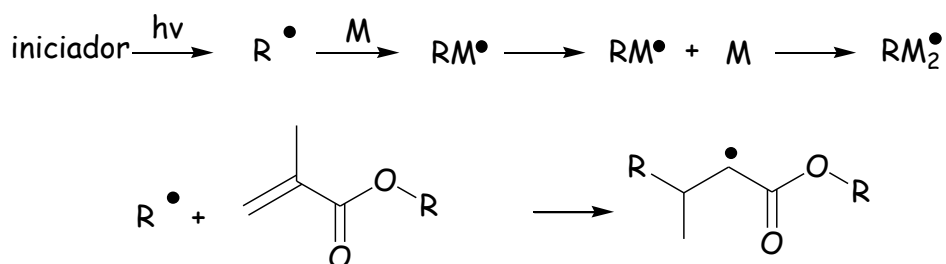


Figura 12. Polimerització fotoquímica d'un metacrilat

4.5. Reactivitat

La primera etapa de curat del sistema estudiat és l'addició de Michael d'un acetoacetat a un grup acrilat, tal i com es representa a la Figura 13. Primer l'acetoacetat es desprotona amb una base forta (en aquest cas el DBN) i després l'enolat format (donador de Michael) reacciona amb l'acrilat (acceptor de Michael). Malgrat que des del punt vista químic es possible una addició de Michael d'un grup acetoacetat a un metacrilat, l'existència d'un grup metil en posició α respecte al grup carbonil, fa que aquest procés estigui molt impedit i que pràcticament no tingui lloc. (Moszner & Rheinberger, 1995)

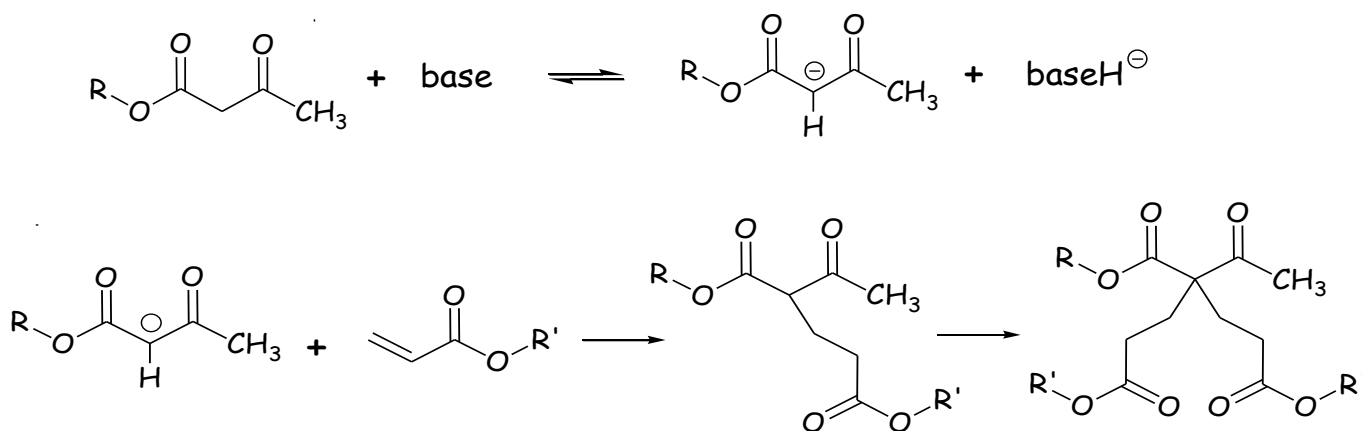


Figura 13. Esquema de la primera etapa

La segona etapa de curat consisteix en la homopolimerització radicalària dels grups metacrilats, que tal i com s'ha explicat, no poden reaccionar durant l'addició de Michael que té lloc durant la primera etapa. Així mateix, els grups acrilat que no han reaccionat durant la primera etapa de curat, també poden homopolimeritzar durant la segona etapa, junt amb els metacrilats. La Figura 12 mostra de forma genèrica l'homopolimerització radicalària d'un grup metacrilat tal i com té lloc durant la segona etapa de curat.

Així, treballant amb formulacions estequiomètriques acetoacetat/acrilat (hidrògens actius dels grups acetoacetat respecte als grups acrilat) i amb un excés de grups metacrilats, s'espera obtenir curats duals seqüenciats, on la primera etapa sigui l'addició de Michael acetoacetat/acrilat i la segona l'homopolimerització dels metacrilats. Aquesta segona etapa es podrà activar a voluntat irradiant la mostra després de la primera etapa de curat.

4.6. Estabilitzadors de reacció i el concepte de latència

Quan s'afegeix un catalitzador, habitualment el curat pot iniciar-se de forma instantània fins i tot en condicions ambientals. Per evitar un curat tèrmic prematur es poden utilitzar diferents additius. Es poden usar agents estabilitzants per prevenir tant el curat com altres reaccions paral·leles com la oxidació, el trencament de cadenes, l'entrecreuament i reaccions incontrolades causades per la calor i la llum ultraviolada.

El període de latència es refereix a l'estabilitat de la mostra sense reaccionar per un temps. S'utilitzen diferents additius per augmentar aquest període i permetre un emmagatzematge més segur de les formulacions preparades.

Pel que fa a aquest projecte, la primera etapa de curat es relativament ràpida i s'inicia des del moment en el que s'addiciona el catalitzador. Per tal d'evitar que part del curat tingui lloc durant la preparació de la mescla, aquestes s'han preparat en un bany de gel i utilitzant la quantitat mínima de catalitzador, perquè la primera etapa tingui lloc de forma completa. En quant als acrilats i metacrilats, normalment contenen un inhibidor com la hidroquinona per prevenir la polimerització prematura dels dobles enllaços. A més, les mostres han estat tapades per evitar la influència de l'oxigen. L'iniciador utilitzat per la segona etapa és un fotoiniciador, és a dir, només s'activa quan és irradiat amb llum UV, i per tant, la polimerització del metacrilat no es donarà sempre i quan estigui protegit d'aquest tipus de llum. Això vol dir que les mostres entre la primera i segona etapa seran molt latents.

5. Part experimental

5.1. Materials

Com acetoacetat s'ha utilitzat el producte comercial anomenat K-FLEX®7301 de l'empresa King Industries. Aquest compost conté tres grups acetoacetat i per tant sis hidrògens que potencialment poden reaccionar mitjançant una addició de Michael. S'ha considerat que la funcionalitat d'aquest producte és tres enlloc de sis ja que un cop ha reaccionat el primer hidrogen de cada grup acetoacetat, per impediment estèric, el segon difícilment pot reaccionar. Com acrilat s'ha utilitzat el trimetilolpropà triacrilat (TMPTA, $M_w=293.6\text{g mol}^{-1}$) trifuncional. Com metacrilat s'ha utilitzat una barreja de dos components: 25% de trietilè glicol dimetacrilat (TEGMA, $M_w=286.3\text{g mol}^{-1}$) i 75% de hidroxietil metacrilat (HEMA, $M_w=130.14\text{g mol}^{-1}$). La base forta per desprotonar l'acetoacetat és el 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) i el fotoiniciador ha estat el dimetoxi-2-fenolacetofenona (DMPA). Tots reactius, menys el K-FLEX®7301, han estat subministrats per l'empresa Sigma-Aldrich.

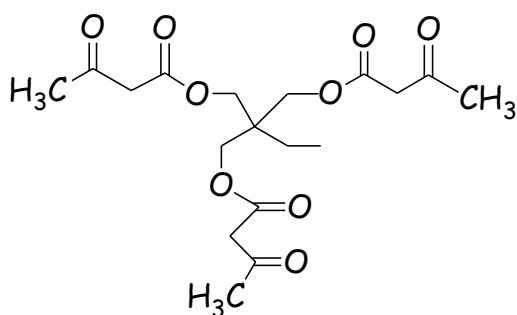


Figura 14. K-FLEX®7301

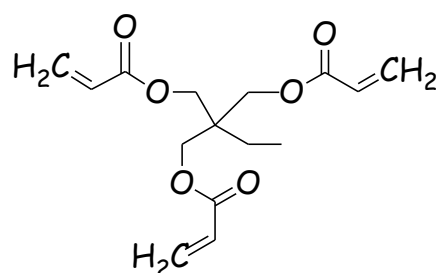


Figura 15. TMPTA

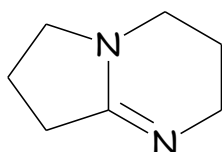


Figura 16. DBN

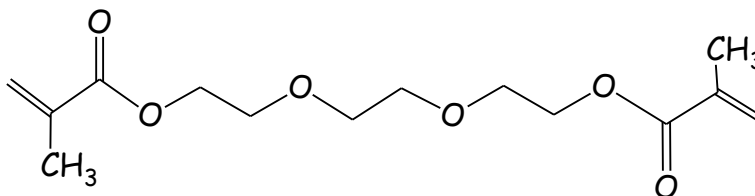


Figura 17. TEGDMA

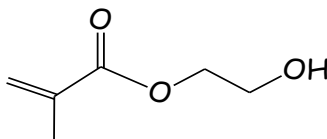


Figura 18. HEMA

Tots els reactius han estat utilitzats sense cap purificació posterior i s'han guardat a la nevera per protegir-los d'altres temperatures i de la llum del sol.

5.2. Preparació de les mostres

Totes les mostres s'han preparat en vials de 5mL. Primer s'ha addicionat una certa quantitat de DBN i fent els càlculs necessaris, s'ha determinat la quantitat de cada reactiu necessària per les diferents formulacions que s'han dut a terme. S'afegeix el K-FLEX®7301, s'agita amb l'ajuda un agitador magnètic i es duu a l'estufa a 35°C durant una hora. A continuació, s'addiciona el DMPA, la barreja de metacrilats feta prèviament i anomenada HT, i per últim, el TMPTA ja que amb l'addició de TMPTA és quan comença la primera etapa de la reacció i reacciona l'acrilat. Després de l'addició del darrer component s'ha tornat agitar la mescla amb un agitador magnètic. Per alentir la reacció, es col·loca el vial en un bany de gel ja que com més alta és la temperatura, més afavorit està el curat. Tot i això, les mostres s'han utilitzat immediatament després de la seva preparació.

Las mostres preparades s'han curat a 35°C durant un temps màxim de 24 hores. Un cop ha reaccionat completament la primera etapa, s'irradia amb llum UV perquè reaccioni el metacrilat i l'acrilat que no hagi acabat de reaccionar a la primera etapa. Per finalitzar, a la mostra se li fa un postcurat a 120°C durant una hora.

La nomenclatura que s'ha utilitzat en aquest projecte es $KFx_TMPTAy_HTz_a\%DBN_b\%DMPA$, sent x, y i z les proporcions molars d'hidrògens actius del K-FLEX®7301, grups acrilats del TMPTA i grups metacrilats de la mescla HEMA i TEGDMA respectivament. A és el percentatge màssic de DBN respecte la mostra total i b el percentatge màssic de DMPA respecte la massa de metacrilats. Totes les formulacions contenen quantitats estequiomètriques d'hidrògens del K-FLEX®7301.

Mostres amb diferent percentatge de DBN i sense metacrilats s'han preparat per decidir quin és el millor percentatge de DBN que s'ha d'addicionar per aquest sistema en la primera etapa. Per l'estudi de la segona etapa, s'han provat diferents formulacions per la barreja dels metacrilats HEMA i TEGDMA. El criteri de selecció, en quan al catalitzador, ha estat que la quantitat de DBN fós suficient per assolir un curat complet, sense que el curat s'iniciés de forma prematura. Pel que fa als metacrilats, s'ha escollit una mescla de metacrilats amb una T_g suficientment alta perquè les propietats finals dels materials

fossin elevades. Un cop fet aquest estudi preliminar, s'ha estudiat l'efecte de la proporció de metacrilats amb diferents formulacions sent aquesta la única variable.

De cada formulació diferent, a més a més de fer-se el seguiment del curat per espectroscòpia infrarroja, s'han preparat provetes pels anàlisis posteriors. S'han utilitzat plaques de polipropilè i un motlle de vidre, que permeten el pas de la llum UV, per obtenir provetes rectangulars. S'ha aplicat silicona a les plaques per facilitar el desmoltllament i per evitar fugues de la mostra líquida en el procés de curat, i a més, s'han fixat les plaques amb pinces metàl·liques. El motlle s'omple amb l'ajuda d'una xeringa i sempre evitant les bombolles d'aire. Un cop preparada la proveta, es cura a l'estufa a 35°C durant el temps necessari perquè reaccionin quasi tots els acrilats, i a continuació, es cura a l'estufa de llum UV. Per assegurar que tot ha reaccionat, es duu a terme un postcurat a 120°C durant una hora i on a la proveta se li afegeixen pinces metàl·liques extres per evitar que les tensions internes generades provoquin que la proveta es corbi.

5.3. Instrumentació

5.3.1. Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR)

L'espectroscòpia d'infrarojos és un mètode d'anàlisi que permet obtenir l'espectre d'absorbància d'una substància, ja sigui un líquid, un gas o un sòlid dins la franja dels IR. Donat que cada tipus d'enllaç absorbeix radiació a una longitud d'ona diferent, és possible realitzar l'estudi de l'estructura molecular de materials. Aquest és, precisament, un dels àmbits d'aplicació més comú.

Al llarg del projecte s'ha utilitzat l'espectòmetre FTIR Brucker Vertex 70 equipat amb un dispositiu de reflectància total atenuada (ATR) amb control de temperatura. Per mitjà del FTIR s'han realitzat dos tipus d'estudis isotèrmics; un per a confirmar que les provetes havien curat correctament i per seguir la cinètica de curat col·locant la formulació fresca a 35°C a l'analitzador. (Konuray, Fernández Francos, Serra, & Ramis, 2016)

L'espectòmetre FTIR té adaptat una làmpada Hamamatsu Lightningcure LC5 (Hg-Xe) que permet irradiar les mostres durant la segona etapa del curat amb 17 mw/cm² (mesurat a 365 nm).



Figura 19. Espectòmetre FTIR Brucker Vertex 70 equipat amb un dispositiu de reflectància total atenuada (ATR) amb control de temperatura

En la part d'observació de les provetes s'ha realitzat un únic anàlisi per a cada formulació a 35°C.

L'estudi cinètic es pot realitzar gràcies a que durant el procés desapareixen i es formen enllaços de diferents tipus. Cadascun d'aquest enllaços absorbeix a una longitud d'ona característica. L'absorbància dels senyals registrats pel FTIR és directament proporcional a la concentració en que es trobi l'espècie (C), al camí òptic (l) i a l'absortivitat (ε_{abs}) tal i com demostra la llei de Lambert-Beer :

$$A = \varepsilon_{abs} \cdot C \cdot l \quad (1)$$

Per a una espècie que desaparegui durant el procés de curat, la conversió (α_{FTIR}) s'expressa en funció de les concentracions a un instant t' (C_t) i inicial (C_0).

$$\alpha_{FTIR} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = 1 - \frac{C_t}{C_0} \quad (2)$$

Aïllant la concentració de l'equació (1) i substituint-la en l'expressió (2) s'obté una relació entre la conversió i l'absorbància (equació (3)):

$$\alpha_{FTIR} = 1 - \frac{A_t / \varepsilon_{abs} \cdot l}{A_0 / \varepsilon_{abs} \cdot l} = 1 - \frac{A_t / \varepsilon_{abs} \cdot l}{A_0 / \varepsilon_{abs} \cdot l} = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad (3)$$

La conversió d'acrilats i metacrilats s'ha determinat amb la banda a 800cm^{-1} . Aquestes absorbàncies s'han normalitzat posteriorment amb la banda de 1720cm^{-1} i després s'ha obtingut la conversió de cada un amb l'equació 3 on A_t és l'absorbància en un instant de temps determinat i A_0 és l'absorbància del primer espectre registrat on encara no hi ha hagut reacció. (Konuray, Fernández Francos, Serra, & Ramis, 2016) (González, Fernández Francos, Serra, Sangermano, & Ramis, 2015)

5.3.2. Calorimetria Diferencial d'Escombrat (DSC)

El calorímetre utilitzat en el procés experimental ha estat el DSC822e de la companyia Mettler Toledo equipat amb un braç robòtic model TSO801PRO. Amb aquest calorímetre es poden realitzar estudis a elevada i a baixa temperatura, per aquest motiu disposa d'una entrada de nitrogen líquid per assolir temperatures inferiors als -100°C . A més, l'aparell disposa d'una entrada de N_2 per inertitzar la cambra on es disposa la mostra estudiada. Aquest cabal de N_2 s'ha fixat i regulat amb un cabalímetre manual.

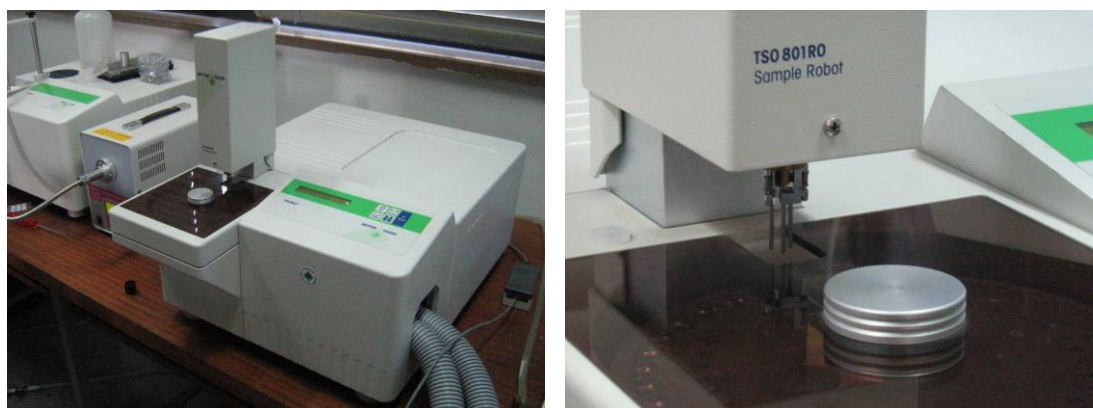


Figura 20. Calorímetre DSC822e amb braç robòtic TSO801RO

La calorimetria permet detectar les propietats tèrmiques dels materials com la T_g , així com calors de reacció. El calorímetre consisteix en un forn on es disposen dues càpsules; d'una banda la càpsula que conté la substància que es vol analitzar i, de l'altra, una càpsula que actua com a referència.

La base de la tècnica consisteix en mantenir la temperatura igual en ambdues càpsules. Per a aconseguir-ho, cadascuna de les càpsules conté un sensor de platí que mesura la temperatura i la resistència que regula el flux de calor per a garantir que el diferencial de temperatura entre les dues càpsules sigui nul.

Donat que la referència no experimenta cap canvi al llarg del procés d'escalfament, la seva temperatura s'incrementa linealment i el flux de calor es manté constant. Per contra, per compensar les transicions que pugui presentar la mostra problema, el flux de calor de la càpsula és variable. La variació del flux de calor aportat depèn de si el procés és endotèrmic o exotèrmic.

Les mostres per a l'assaig calorimètric es disposen a l'interior d'una petita càpsula d'alumini. Aproximadament s'afegeixen entre 10 i 20 mg de la formulació sense curar o ja curada que es vol estudiar i es tapa amb l'ajut d'una premsa mecànica. Per evitar una possible sobrepressió a la càpsula, es fa un forat a la tapa de la càpsula per facilitar la sortida de components volàtils.

Es pot assumir que durant el procés de curat, la calor despresada és proporcional al grau de conversió, α , i que la velocitat de reacció, $d\alpha/dt$, és proporcional al flux de calor alliberat, dh/dt . Les equacions (4) i (5) posen de manifest la dependència entre aquestes variables. Δh_t i $(dh/dt)_t$ són el calor i flux de calor alliberat fins a un instant genèric 't', Δh_{total} simbolitza la calor total de reacció. (González, Fernández Francos, Serra, Sangermano, & Ramis, 2015)

$$\alpha = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{total}} \quad (4) \qquad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dh/dt)_t}{\Delta h_{total}} \quad (5)$$

El DSC permet realitzar experiències isotèrmiques i dinàmiques. En aquest treball només s'han realitzats estudis dinàmics per determinar la T_g i la calor residual de mostres ja curades i la calor de reacció de mostres no curades. El assaig s'han dut a terme a una velocitat d'escalfament $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ i l'avaluació dels resultats s'ha realitzat amb el programa STARe® de Mettler Toledo. La calor residual i del curat es troben integrant la corba entre T_1 i T_2 , tal com es mostra a la Figura 21.

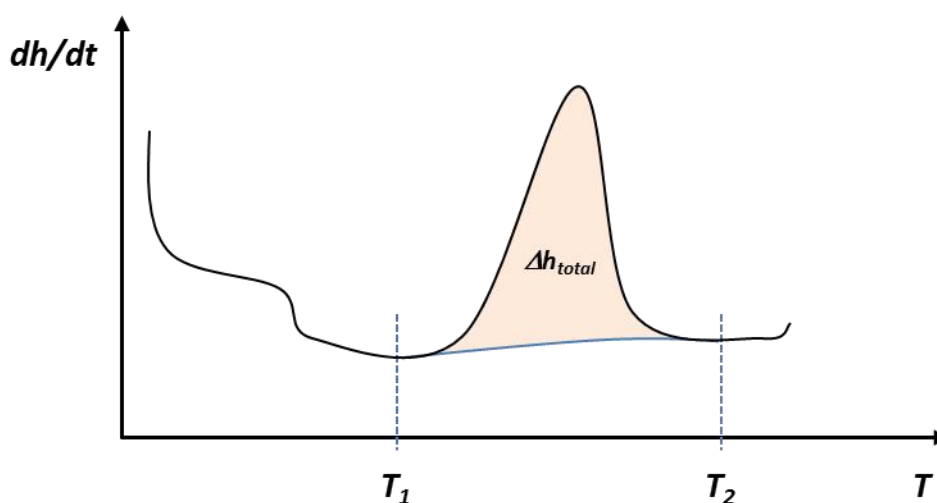


Figura 21. Corba teòrica obtinguda per mitjà del DSC durant el curat dinàmic

La determinació de T_g es determina com el punt mitjà del salt de capacitat calorífica que experimenta el material al passar de l'estat vítri al gomós durant un escalfament (Figura 22).

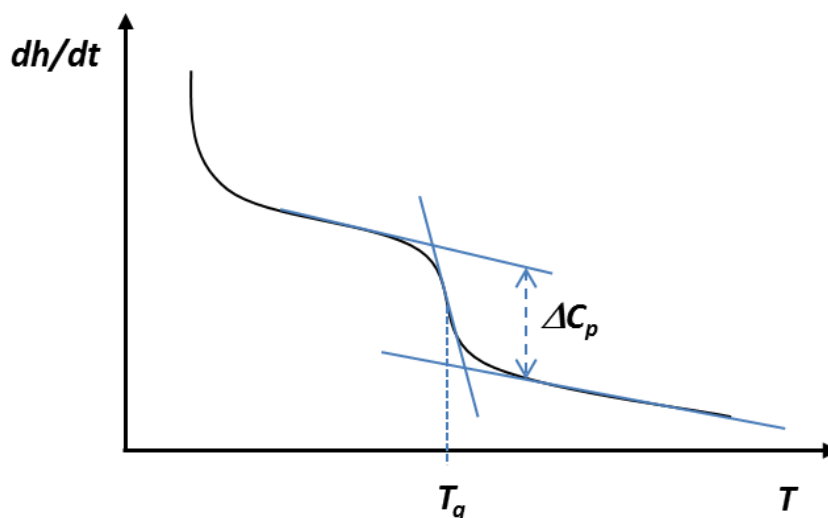


Figura 22. Corba teòrica de la T_g i on també es mostra el càlcul de ΔC_p

5.3.3. Anàlisi Termogravimètrica (TGA)

La termogravimetria permet estudiar la degradació de les mostres a causa de ser sotmeses a elevades temperatures. Aquest anàlisi reflecteix l'estabilitat tèrmica de la mostra i facilita l'estudi de la cinètica de degradació. Per al present projecte, s'ha utilitzat la termobalança TGA/SDTA 851e/LF/1100 de Mettler Toledo amb el controlador de gasos GC200.



Figura 23. Termobalança TGA/SDTA 851e/LF/1100

La mostra s'insereix a la cambra d'escalfament sobre un suport que actua de balança i es sotmet a un programa tèrmic específic. A mesura que la temperatura va augmentant el material comença a degradar-se. La pèrdua de massa s'enregistra a través de la balança i la temperatura es controla per sensors. Amb aquestes dades, és possible obtenir les corbes de pèrdua de massa i la velocitat de degradació com s'observa a la Figura 24.

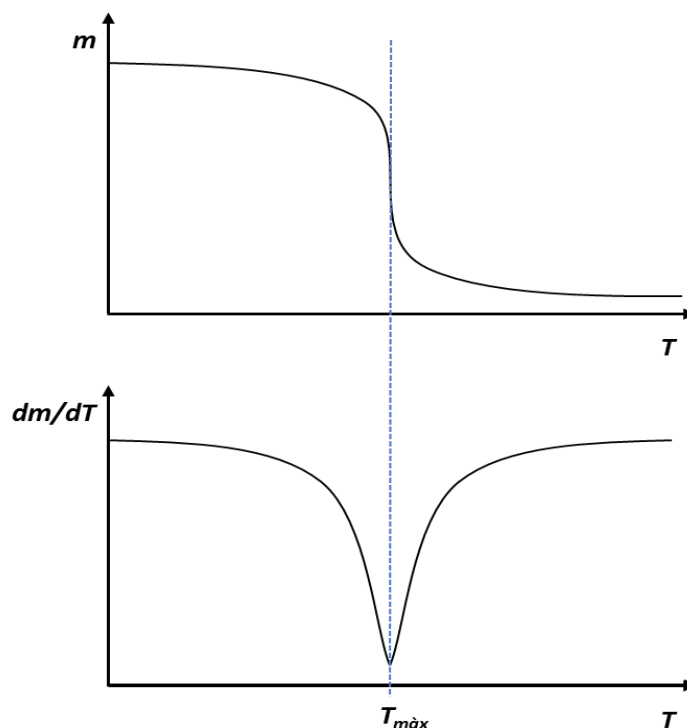


Figura 24. Corba teòrica de TGA. Pèrdua de massa (superior) i velocitat òptima de degradació (inferior)

Les mostres per a la TGA es preparen a partir de les provetes curades. Aproximadament 10 mg de cada formulació es col·loquen en un petit gresol d'òxid de silici que es situa damunt la balança amb l'ajut d'unes pinces. Un cop tancat el forn es deixa establitzar la balança durant uns minuts i es selecciona el programa. Cada formulació ha estat sotmesa a un programa tèrmic dinàmic amb $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ des de 40 fins a 800°C i els resultats s'han avaluat novament amb el programa STARe[®] de Mettler Toledo. Acabada l'experiència es deixa refredar la cambra i s'extreu el gresol amb les restes del material. Durant tot el procés la cambra s'inertitza amb N_2 per a evitar la combustió del material.

5.3.4. Anàlisi Termomecànica (TMA)

La gran majoria de materials experimenten canvis en les seves propietats termomecàniques durant el seu escalfament o refredament. El TMA ens aporta informació sobre la composició i l'estructura dels materials. Concretament, determina canvis dimensionals de sòlids, líquids i materials gomosos en funció

de la temperatura i sota l'acció d'una força mecànica definida, ja sigui constant o variable. Per a realitzar aquesta part analítica s'ha fet servir l'analitzador termomecànic SDTA840 de l'empresa Mettler Toledo.

Si una mostra curada és escalfada en el TMA, es pot observar la transició vítria com un canvi brusc en el coeficient de dilatació del material. La Figura 25, mostra la transició vítria determinada per TMA, a partir de la corba $L-T$ o bé de la seva derivada $dL/dT-T$. Aquest tipus d'assaig, malgrat el seu interès, no s'ha realitzat en aquest projecte.

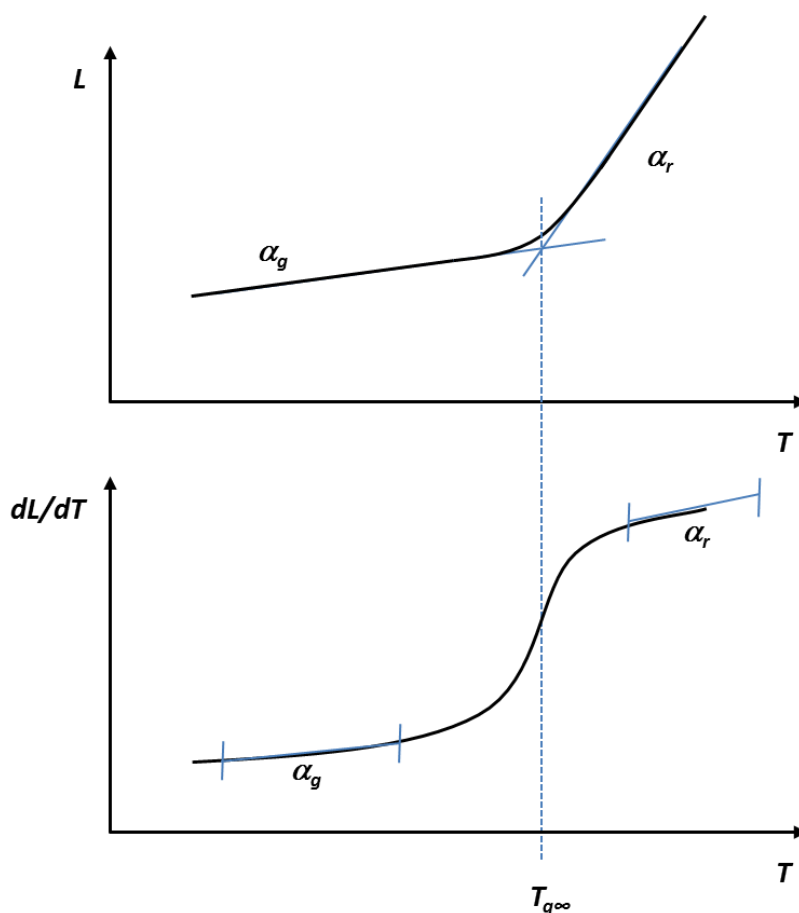


Figura 25. Corbes teòriques $L-T$ i $dL/dT-T$ obtingudes amb el TMA. S'assenyalen els coeficients α_g i α_r .

En formulacions fresques, el TMA, mitjançant un programa isotèrmic de força variable, permet estimar el valor de la conversió a la gelificació, α_{gel} . Inicialment la formulació cura dins de l'estat líquid, sent perfectament deformable. Quan el material gelifica i comença a solidificar, les oscil·lacions produïdes en el gruix del material s'atenuen i permeten distingir sense problemes el punt de gel i assignar un valor del t_{gel} . A partir d'aquí, amb el temps de gel determinat per TMA i les corbes $\alpha-t$, obtingudes amb el FTIR, es calcula el valor de α_{gel} .

Les mostres per a aquest tipus d'assaig es preparen impregnant un disc de fibra de vidre (aproximadament 5mm de diàmetre) de la formulació corresponent. Posteriorment, es col·loca entre dos discs d'alumini com si es tractés d'un “sandwich” i s'introdueix al TMA. L'assaig es fa isotèrmicament a 35°C, aplicant una força de 0,005-0,01 N i amb una freqüència oscil·latòria de 0,083 Hz. La metodologia de càlcul de α_{gel} es representa a la Figura 26.

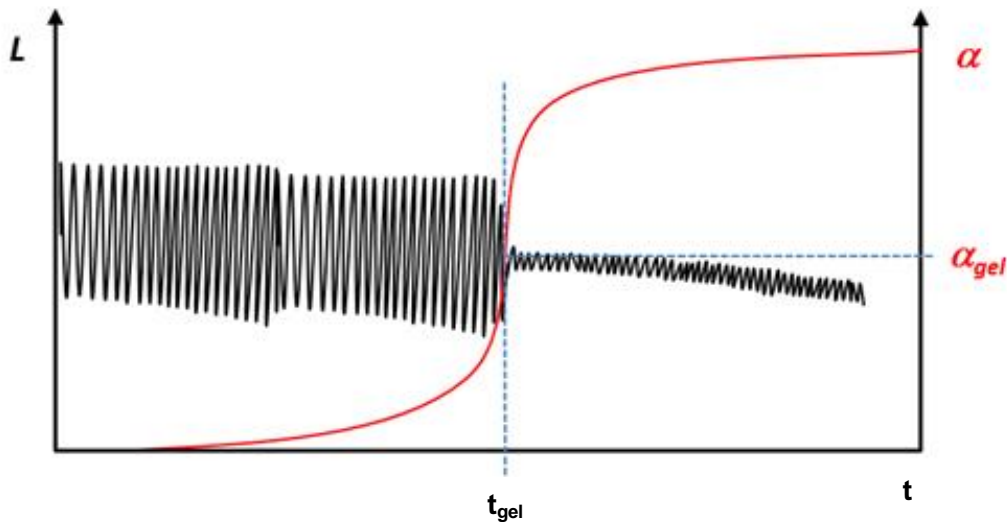


Figura 26. Corba teòrica del procés de gelificació. Càlcul de α_{gel} .

5.3.5. Anàlisi Termodinamomecànica (DMTA)

El DMTA és una mètode analític que permet determinar la resposta d'un material a l'aplicació d'una càrrega o sol·licitació mecànica de tipus sinusoidal. En aquest projecte s'ha utilitzat l'analitzador DMA Q800 equipat amb un accessori de subjecció en tres punts.

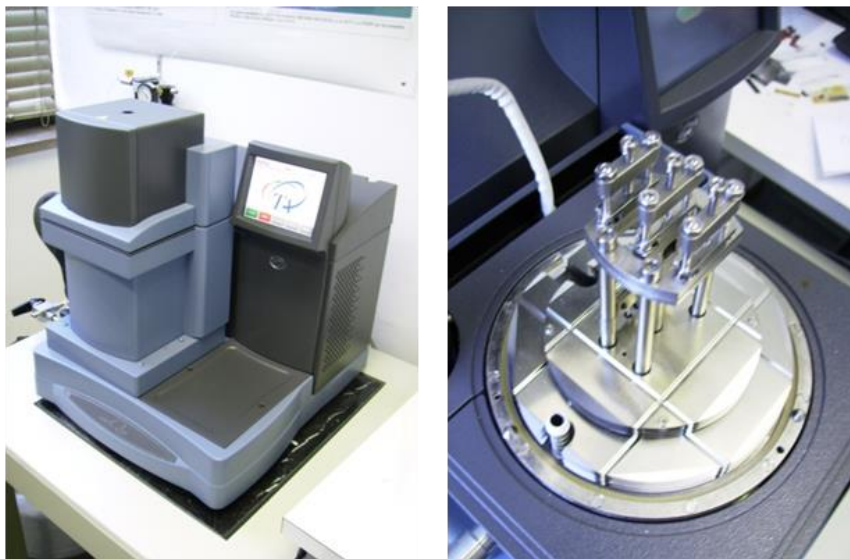


Figura 27. Analitzador DMA 800

La tècnica es fonamenta en la naturalesa viscoelàstica dels polímers. Mentre que un material perfectament elàstic segueix la llei de Hooke i presenta una deformació (ϵ) proporcional a la tensió aplicada (σ), en un material completament viscos la deformació és proporcional a la velocitat de deformació ($\dot{\gamma}$). Per tant, un material viscoelàstic presenta un comportament intermedi entre ambdós casos. Les mostres s'han analitzat seguint un programa amb deformació sinusoidal i, com a conseqüència del comportament viscoelàstic, hi haurà un desfasament (δ) entre la deformació i la tensió aplicades a les mostres. Gràcies al ràtio d'amplituds entre la tensió i la deformació, es pot mesurar el mòdul complex de deformació E^* . Amb l'anàlisi termodinamomecànica es poden calcular els següents tres paràmetres:

$E' = |E^*| \cdot \cos \delta$: Mòdul d'emmagatzament o mòdul elàstic. Indica la capacitat del material per reestablir l'energia subministrada mecànicament al sistema.

$E'' = |E^*| \cdot \sin \delta$: Mòdul de pèrdues o mòdul viscos. Indica la capacitat del material per la dissipació de l'energia subministrada mecànicament al sistema.

$\tan \delta = E''/E'$: Factor de pèrdues o tangent del desfasament. Indica la capacitat d'esmoreïment del material i el seu balanç viscoelàstic.

El factor de pèrdues $\tan \delta$ representa les diferents transicions del material. La transició que es dona a major temperatura es denomina relaxació- α i correspon a la transició vítria (T_g). Aquesta transició és conseqüència del moviment molecular en zones molt localitzades. També és possible distingir una transició secundària o relaxació- β , que es troba a temperatures inferiors. A la Figura 28 es presenta un diagrama genèric obtingut amb el DMTA.

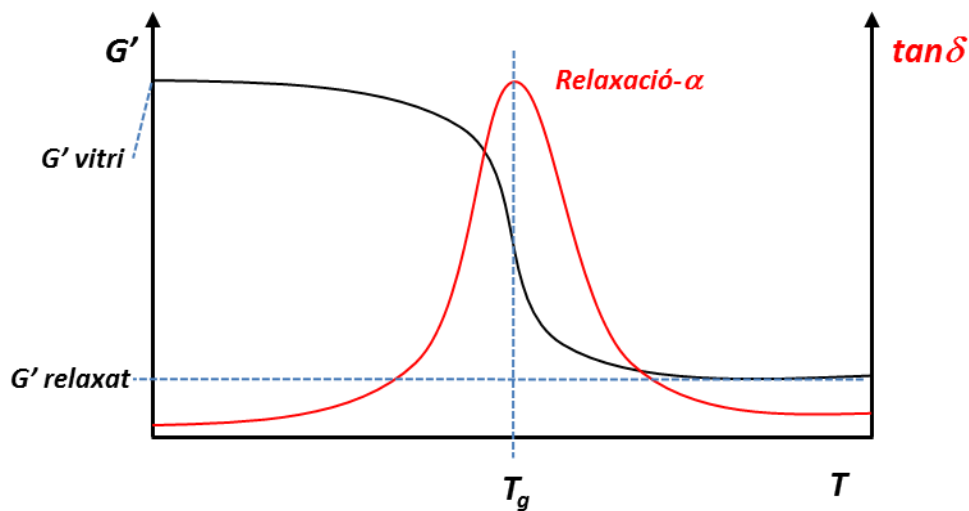


Figura 28. Corba teòrica obtinguda amb el DMTA. Es mostra el mòdul elàstic i la $\tan \delta$ respecte la temperatura

Les mostres per a l'assaig s'han preparat a partir de les formulacions curades, $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ aproximadament. S'han analitzat -30 fins a 200°C , aplicant una rampa d'escalfament de $\beta = 3^\circ\text{C}/\text{min}$ i una freqüència constant d'1 Hz.

5.3.6. Transil·luminador UV

S'ha utilitzat un transil·luminador Bio-Link BLX de la marca VilberLourmat amb una longitud d'ona de 365nm per fotocurar les mostres. Els motlles s'han col·locat dins del dispositiu i s'ha irradiat cada cara primer amb $0,1 \text{ J}/\text{cm}^2$ i després amb $5 \text{ J}/\text{cm}^2$ dues vegades, obtenint així mostres irradiades un total de $20,2 \text{ J}/\text{cm}^2$.



Figura 29. Transil·luminador Bio-Link BLX de la marca VilberLourmat

5.3.7. Forn d'aire calent

S'ha utilitzat un forn d'aire calent de laboratori de la marca Memmert pel curat tèrmic i pel postcurat. Les mostres s'han disposat entre dues plaques de polipropilè apretades amb pinces metàl·liques. Totes les mostres han estat dins el forn 1 hora a 35°C abans d'afegir l'acrilat, els metacrilats i el fotoiniciador. Un cop afegits aquests components, s'ha tornat a inserir dins del forn per curar la mostra tèrmicament a 35°C durant el temps necessari. Després del fotocurat, les mostres han tornat al forn durant 1 hora a 120°C per un procés de postcurat.



Figura 30. Forn d'aire calent de la marca Memmert

6. Resultats i discussió

6.1. Estudi preliminar

6.1.1. Primera etapa

L'estudi preliminar de la primera etapa va consistir en analitzar com afecta la quantitat d'iniciador sobre el desenvolupament de la reacció de sistemes estequiomètric FK1_TMPTA1_HT0. Per això, es van dur a terme 3 experiments calorimètrics a 10°C/min on només canviava el percentatge de DBN afegit respecte a la massa total de la mostra. Es van escollir tres percentatges diferents: 2%, 1% i 0% com es mostra en la Figura 31.

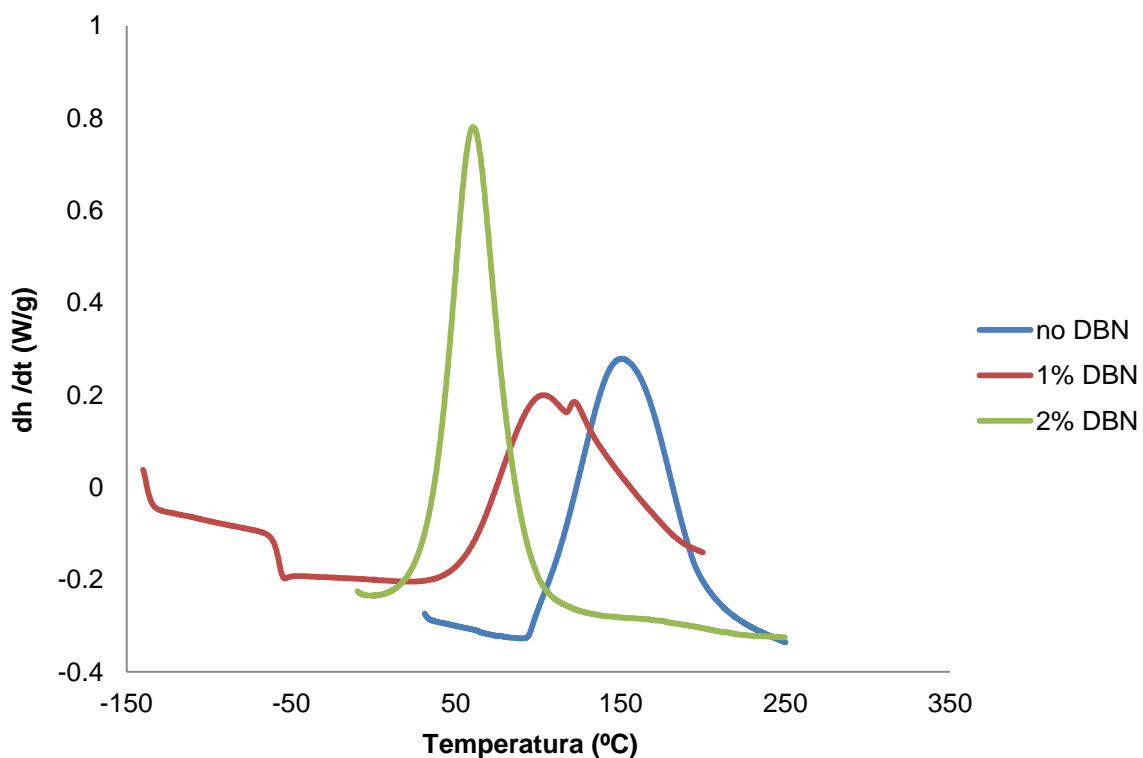


Figura 31. Gràfica curats dinàmics amb diferents percentatges de DBN

Es pot veure com amb un 2%DBN la reacció és massa ràpida i s'inicia a una temperatura molt baixa, en canvi, amb un 1%DBN la primera etapa de la reacció és molt més controlable perquè ja necessita temperatures més altes per començar. Si no s'afegeix base forta, 0% DBN, la reacció s'hauria de portar fins a temperatures excessivament elevades perquè comencés; fet que no és gaire viable industrialment ni medi ambientalment.

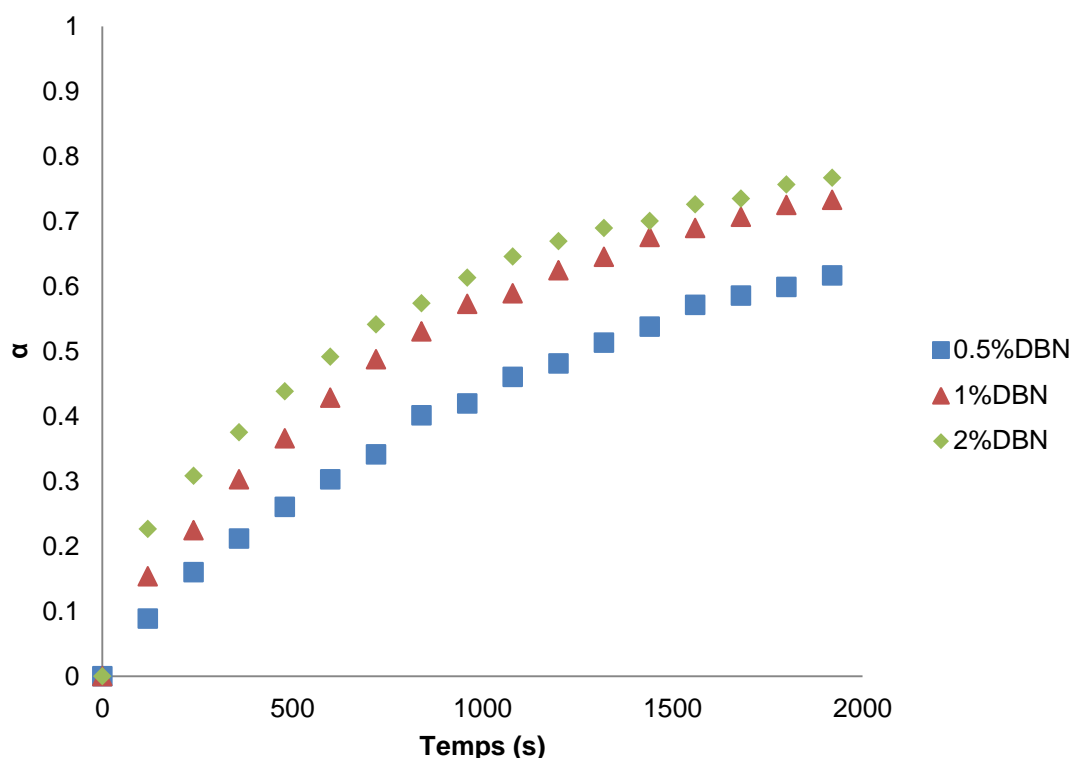


Figura 32. Conversió de la primera etapa dependent el percentatge de DBN afegit

La Figura 32 mostra la conversió d'acrilats en funció del temps de curat per a les tres formulacions. Tal i com ja s'ha comentat, la reacció és més ràpida a mesura que s'afegeix més quantitat de DBN.

També es va estudiar cinèticament, mitjançant FTIR, la influència de la quantitat de DBN afegida sobre el curat de formulacions estequiomètriques FK1_TMPTA1_HT0. En aquest cas, l'avançament de la reacció es va fer seguint la disminució de la banda d'acrilats normalitzada. Es van determinar les constant de velocitat considerant un model de pseudo-primer ordre d'acord amb l'equació

$$-\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = kt \quad (6)$$

on A_t i A_0 són les absorbàncies normalitzades de la banda d'acrilat a un temps t i a l'inici de la reacció, k la constant de velocitat i t el temps de reacció. (Williams, Mather, Miller, & Long, 2007)

A la Figura 33 es mostra l'ajust cinètic realitzat i en la Taula 1 el resultats del mateix per a tres formulacions estudiades. Es pot veure com el coeficient de regressió és molt elevat, el qual és indicatiu de la correcta elecció del model cinètic seleccionat. També es pot veure com en augmentar el contingut de DBN, la reacció és més ràpida i la constant de velocitat més gran.

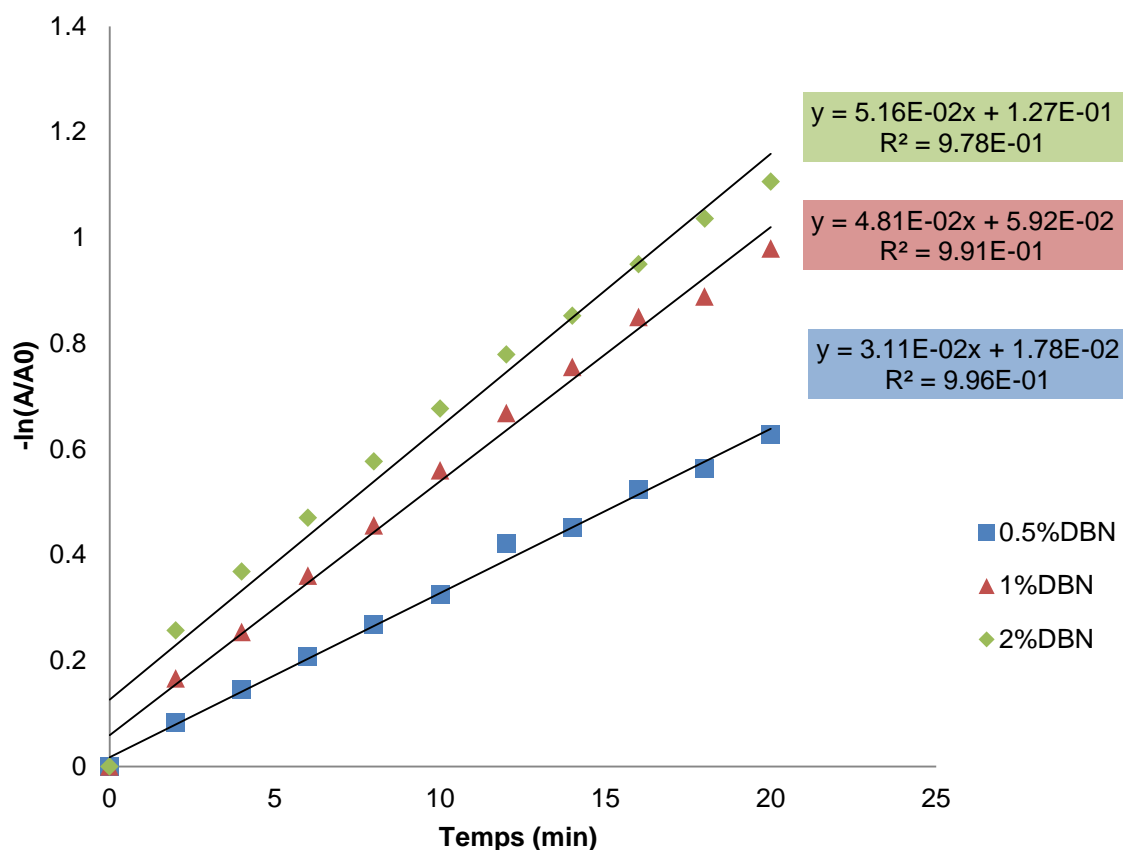


Figura 33. Influència de la quantitat de DBN amb la velocitat de les reaccions

En la següent taula es recull les constants cinètiques respecte el contingut de DBN.

% DBN	k (min ⁻¹)	r
0,5	3,11E-02	0,989
1	4,81E-02	0,995
2	5,16E-01	0,998

Taula 1. Constants cinètiques segons el percentatge de DBN afegit

Considerant els resultats mostrats en les Figures 32 i 33, es pot concloure que la millor opció és afegir un 1% de DBN, ja que amb quantitats més altes, el curat és excessivament ràpid i amb quantitats més baixes costa molt de temps assolir un curat complet.

Malgrat que el fabricant presenta el K-FLEX®7301 com una molècula de funcionalitat 3, es va presentar el dubte de si s'havia de considerar que tenia funcionalitat 3 o 6 ja que disposa de 6 hidrògens en principi susceptibles de reaccionar mitjançant una addició de Michael. Per tant, es va decidir preparar formulacions estequiomètriques sense metacrilats FK1_TMPTA1_HT0 considerant funcionalitat 3 i 6 del K-FLEX®7301 i curar-les a 80°C. Es va determinar la conversió en funció del temps mitjançant FTIR i la T_g després del curat. Les Figures 34 i 35 mostren els resultats obtinguts.

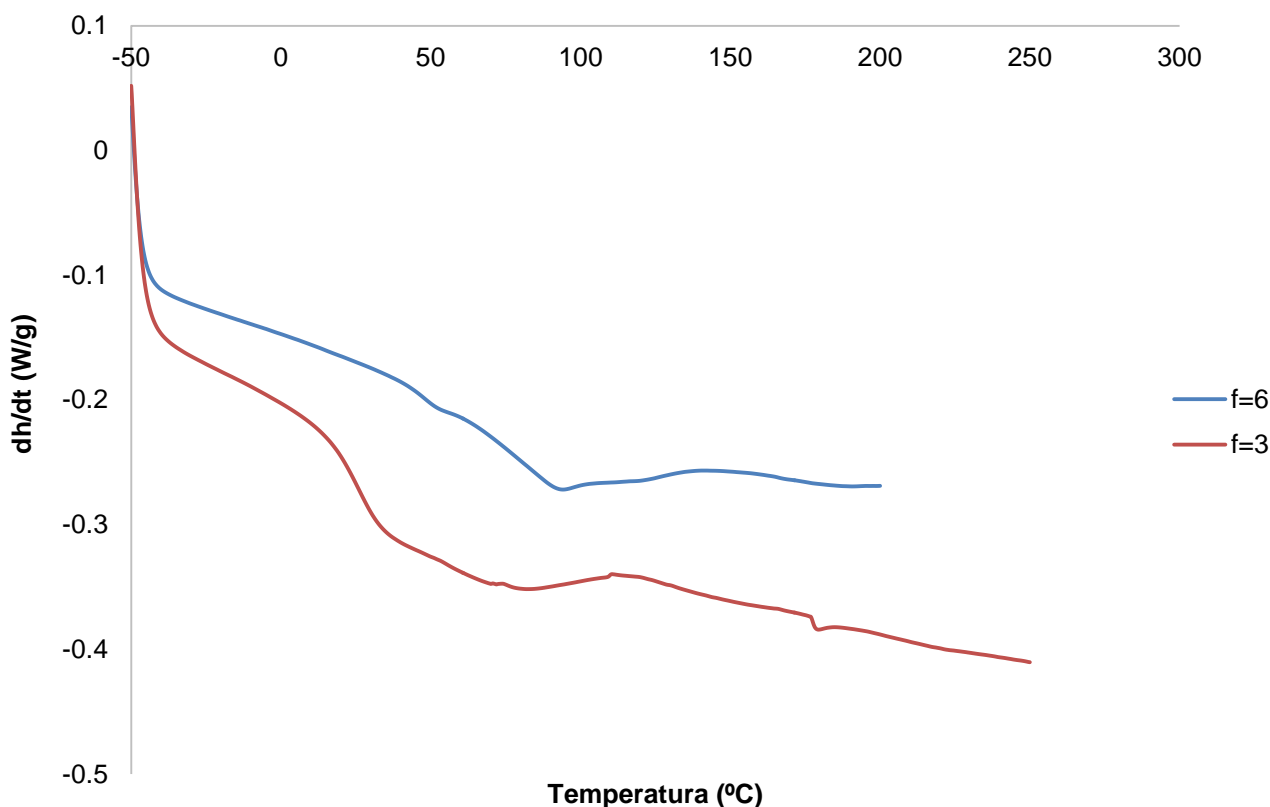


Figura 34. Curats dinàmics amb les dues possibles funcionalitats del K-FLEX®7301

Es pot observar clarament que considerant funcionalitat 6, el material assoleix una T_g més elevada, indicatiu d'un major grau d'entrecreuament. Aquest resultat posa en evidència que més de tres hidrògens poden reaccionar amb el acrilats. La Figura 35 mostra els resultats del curat en l'espectrofotòmetre FTIR. S'observa clarament com al considerar funcionalitat 6 la reacció s'alenteix fortament, especialment a partir de una conversió del 50% i com la conversió final assolida és inferior. Aquest resultat posa en evidència com el segon hidrogen de cada acetoacetat és menys reactiu que el primer, quedant fins i tot una quantitat important sense reaccionar.

Vist aquest resultat, es va decidir realitzar tot l'estudi considerant funcionalitat 3. El fet de que hi hagin uns segons hidrògens menys reactius en el medi no ha d'alterar el procés de curat, ja que els metacrilats que es posaran en excés no poden reaccionar mitjançant una addició de Michael amb aquest hidrògens.

D'aquesta manera, els acrilats disponibles reaccionaran completament amb el primer hidrogen del K-FLEX®7301 quedant els segons hidrògens sense reaccionar, al final de les dues etapes de curat.

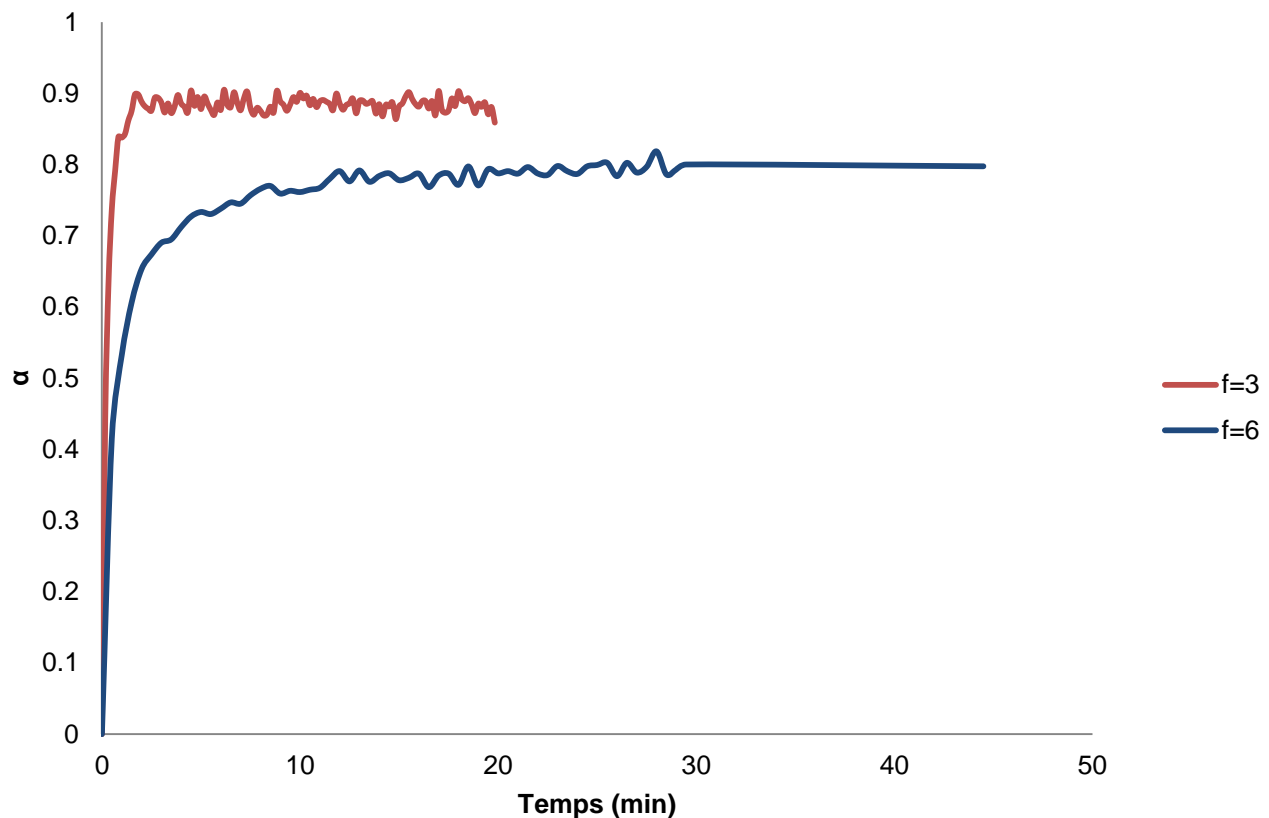


Figura 35. Dades obtingudes amb el FTIR segons la funcionalitat del K-FLEX®7301

6.1.2. Segona etapa

L'estudi preliminar de la segona etapa va consistir en provar la influència de la barreja de metacrilats. D'aquesta manera, es van seleccionar els metacrilats HEMA i TEGDMA i es van estudiar tres tipus de barreges fetes amb aquests components: 75%HEMA i 25%TEGDMA, 50%HEMA i 50%TEGDMA i per últim, 25%HEMA i 75%TEGDMA. La Figura 36 mostra dos escombrats dinàmics consecutius al DSC a 10°C/min de la mostra 75%HEMA i 25%TEGDMA després del fotocurat UV. Es pot observar com després del primer escalfament, la mostra no està del tot curada presentant una T_g de 62,5°C i un pic de calor residual, entre 65°C i 130°C. La T_g d'aquest material augmenta fins a 120°C després del segon escalfament. A partir d'aquest resultat es va decidir que després de la segona etapa de curat es faria un postcurat d'1 hora a 120°C per assegurar que el material estava completament curat.

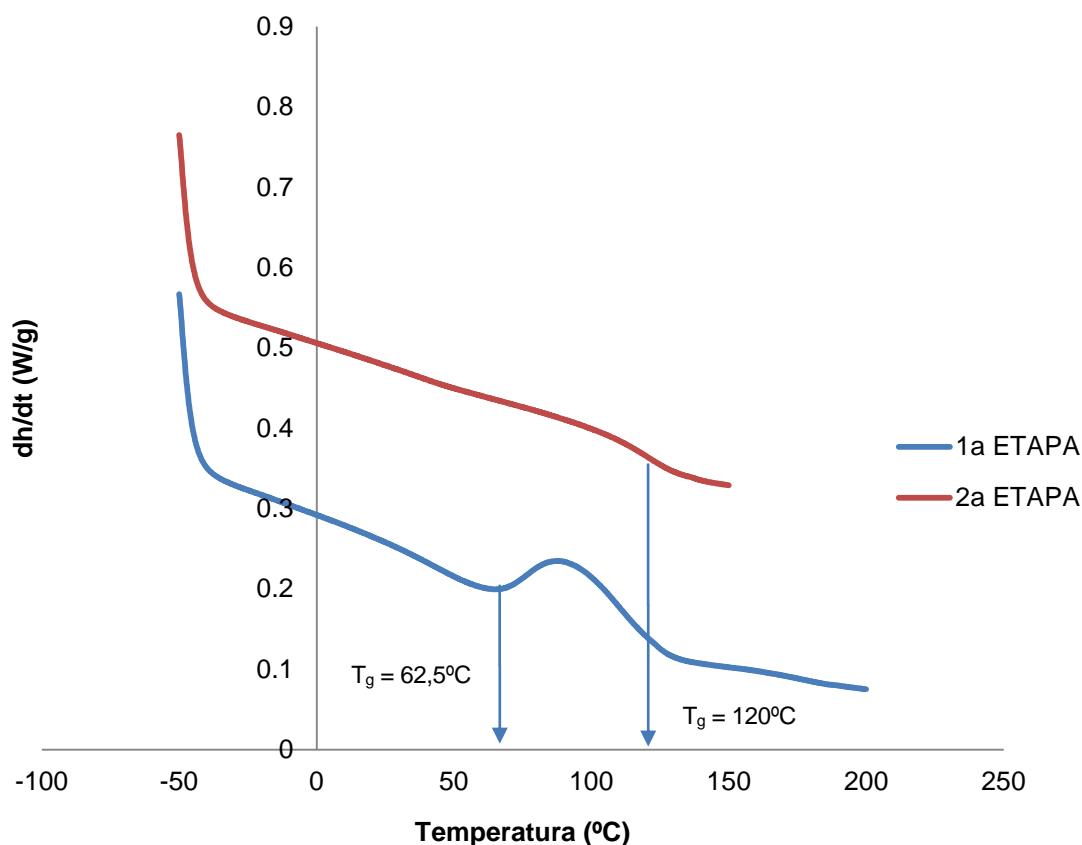


Figura 36. Curat dinàmic de la barreja 75%HEMA i 25%TEGDMA

A la Taula 2 es mostren les T_g 's de les tres formulacions després del primer escalfament. Es pot veure que la formulació que té una T_g major és la formada per un 75% d'HEMA i un 25% de TEGDMA, sent així la que s'utilitzarà per l'estudi posterior.

%HEMA i %TEGDMA	T_g (°C)
75%HEMA 25%TEGDMA	120
50%HEMA 50%TEGDMA	110
25%HEMA 75%TEGDMA	100

Taula 2. Temperatures de transició vítria (T_g) de diferents formulacions de metacrilats

Un cop fets aquests estudis preliminars, es va decidir estudiar diferents formulacions variant només la quantitat de barreja de metacrilats afegida. La notació que se seguirà és KF1_TMPTA1_HTz_1DBN_1DMPA, sent els nombres que acompanyen als compostos la relació molar d'hidrògens reactius del K-FLEX®7301 i del TMPTA i els % màssics de catalitzadors i z la relació molar de metacrilats que variarà en cada formulació, i pren valors que aniran de 0 a 6.

6.2. Composicions estudiades

Com s'ha descrit anteriorment, s'han estudiat diferents formulacions, la composició i notació de les quals es recullen en la Taula 3.

Formulació	$w_{1a \text{ etapa}}/w_{\text{total}} (\%)$	$w_{2a \text{ etapa}}/w_{\text{total}} (\%)$
KF1_TMPTA1_HT0	100	0
KF1_TMPTA1_HT1	63	37
KF1_TMPTA1_HT2	46	54
KF1_TMPTA1_HT3	36	64
KF1_TMPTA1_HT4	30	70
KF1_TMPTA1_HT6	22	78
KF0_TMPTA0_HT100	0	100

Taula 3. Formulacions amb els percentatges màssics corresponents a cada etapa

6.3. Anàlisi per FTIR

S'ha realitzat el seguiment de la reacció de curat per mitjà del FTIR. Després d'ajustar la temperatura de l'ATR a 35°C i de recollir un espectre *background* sense mostra, s'ha col·locat la formulació crua i a sobre d'ella una làmina de polipropilè per evitar l'efecte inhibidor indesitjat que exerceix l'oxigen durant el curat radicalari de la segona etapa. S'han enregistrat espectres cada diferents temps, depenent de la velocitat de la reacció. En general, com més metacrilat s'afegeix, més lenta és la primera etapa de la reacció, ja que les espècies reactives estan més diluïdes, i es requereixen temps de curat més llargs. A aquesta conclusió esperada s'hi ha arribat gràcies a l'anàlisi per FTIR.

Un cop s'ha deixat el temps suficient perquè reaccionés el màxim de grups acrilat possible amb l'acetoacetat, s'ha dut a terme el fotocurat amb una làmpada de llum ultravioleta.

A continuació es mostren els espectres de totes les formulacions estudiades. Pels càlculs s'han utilitzat les bandes a 800 cm^{-1} pels acrilats i metacrilats, ja que es tracta d'una banda aïllada però requereix la deconvolució per separar les contribucions d'acrilat i metacrilat. De manera qualitativa, s'han seguit les bandes a 1300 cm^{-1} per metacrilats i a 1400 cm^{-1} per acrilats, que són més clares per veure com avança la reacció però també apareixen solapades a altres senyals i per tant la seva quantificació és també difícil.

En general es pot apreciar com en els espectres que només han estat sotmesos a la temperatura de 35°C reaccionen quasi tots els acrilats i pràcticament cap metacrilat, mentre que a l'aplicar llum UV és quan els metacrilats reaccionen completament i acaben de desaparèixer algun acrilat que havia quedat sense reaccionar a la primera etapa.

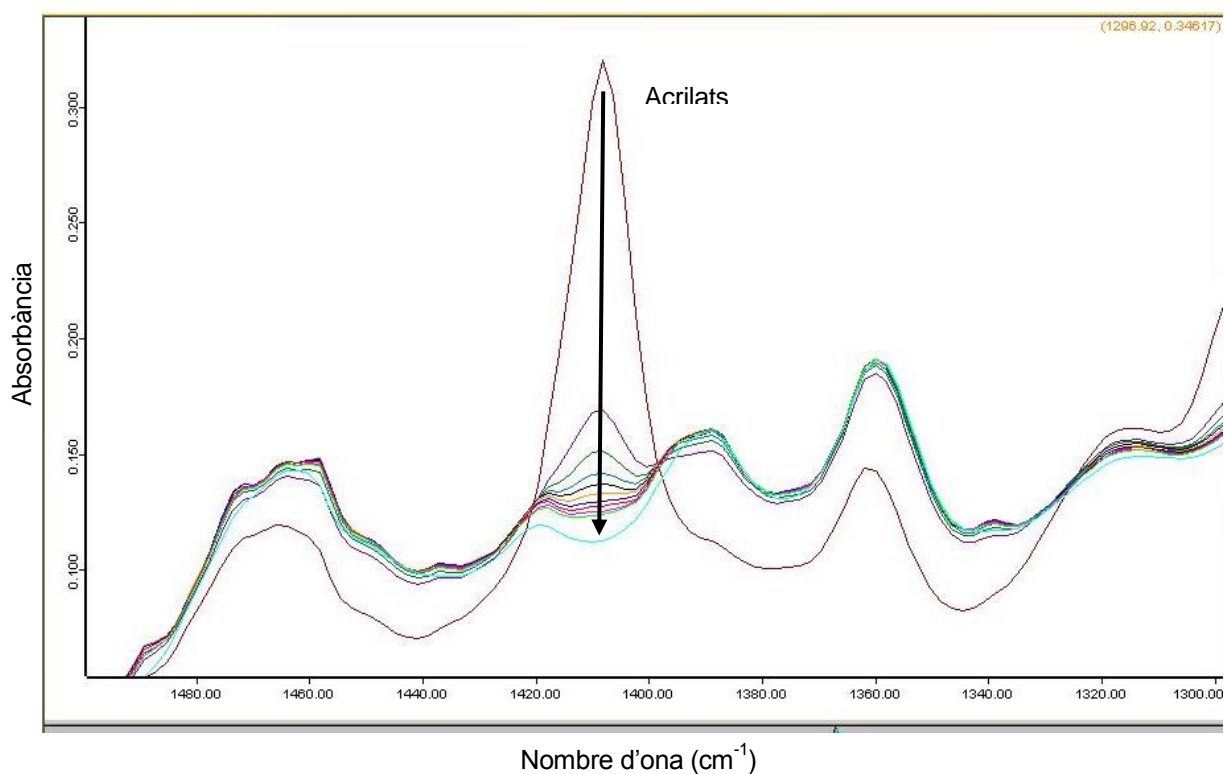


Figura 37. KF1_TMPTA1_HT0 seguiment del curat per FTIR d'acrilats

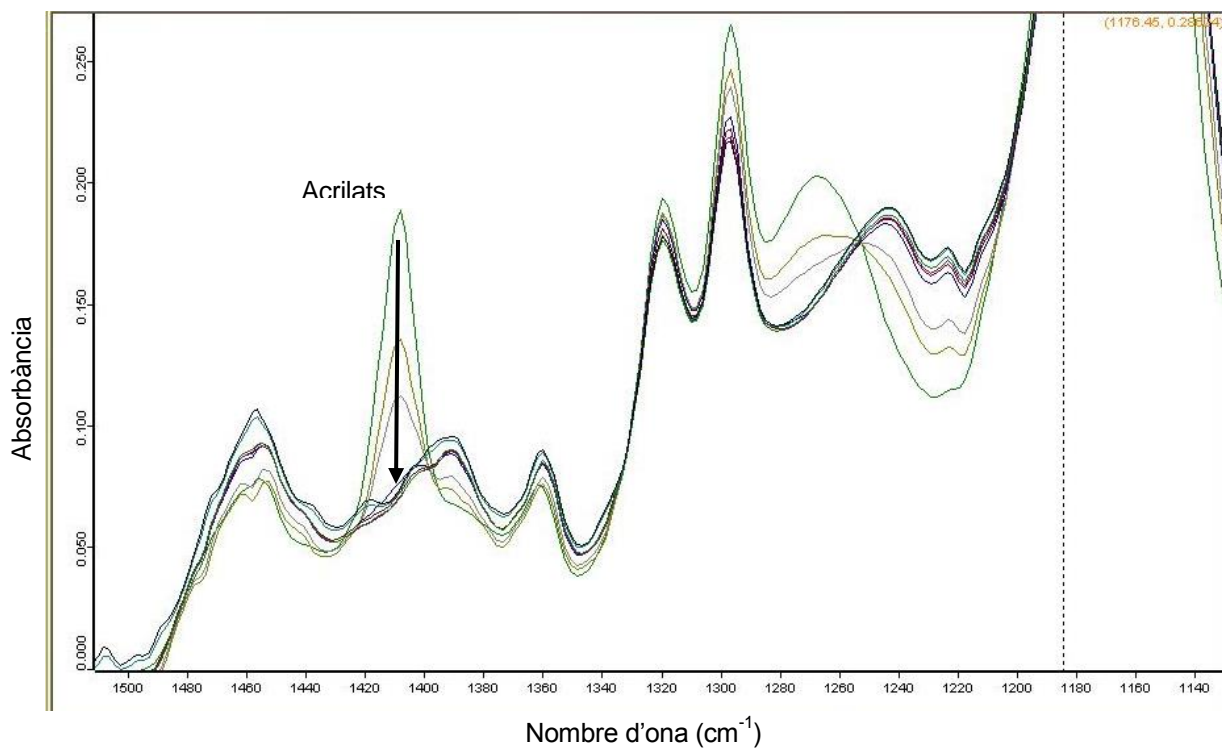


Figura 38. KF1_TMPTA1_HT1 seguiment del curat per FTIR d'acrilats

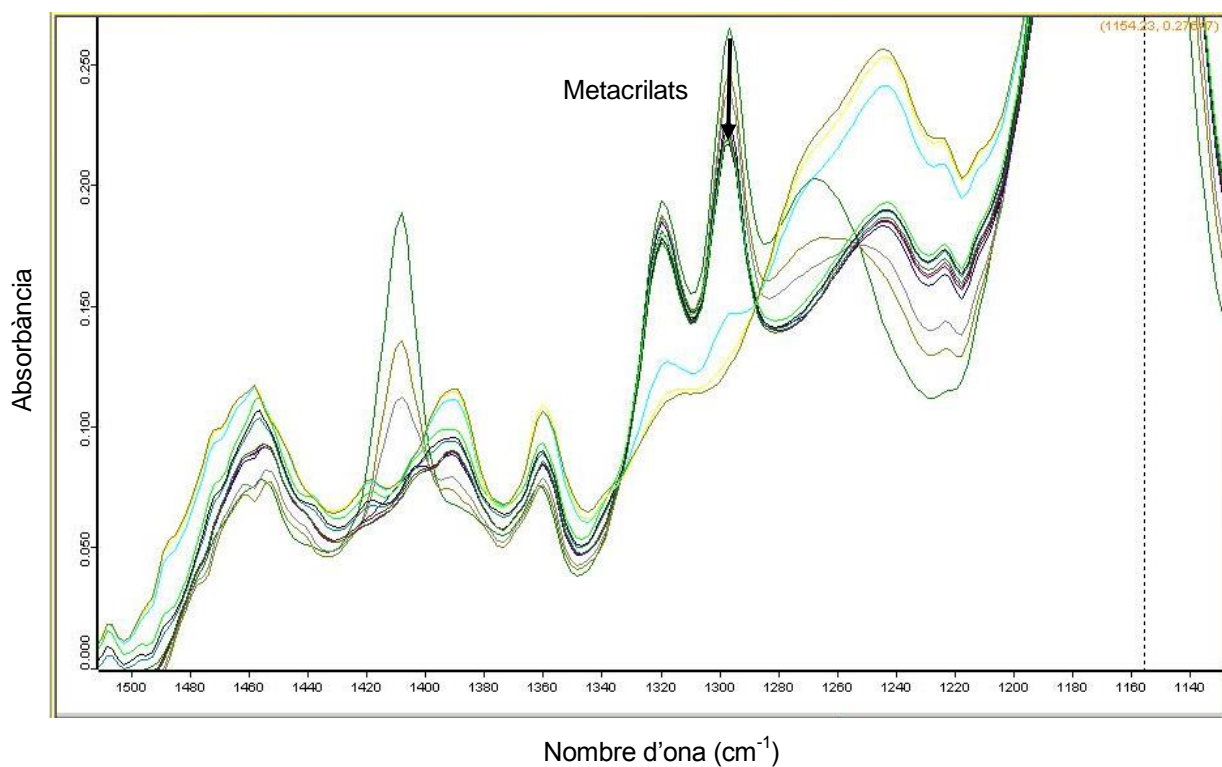


Figura 39. KF1_TMPTA1_HT1 seguiment del curat per FTIR de metacrilats

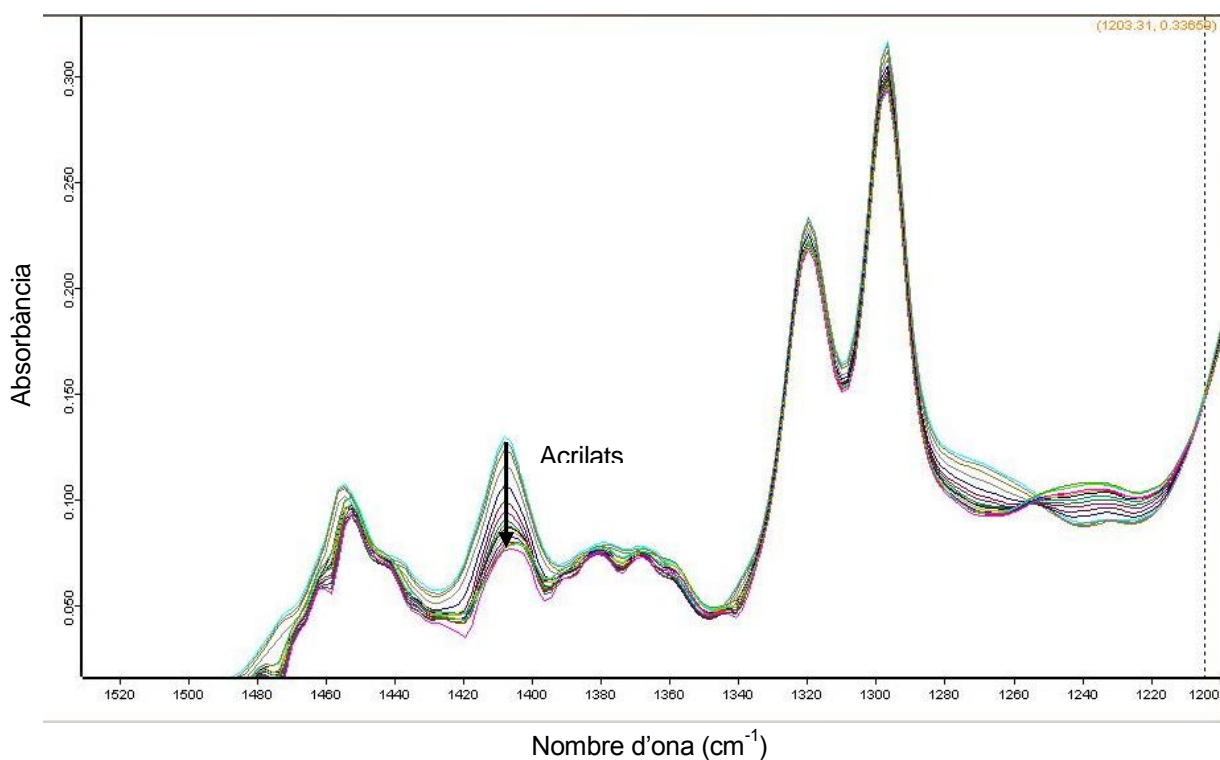


Figura 40. KF1_TMPTA1_HT4 seguiment del curat per FTIR d'acrilats

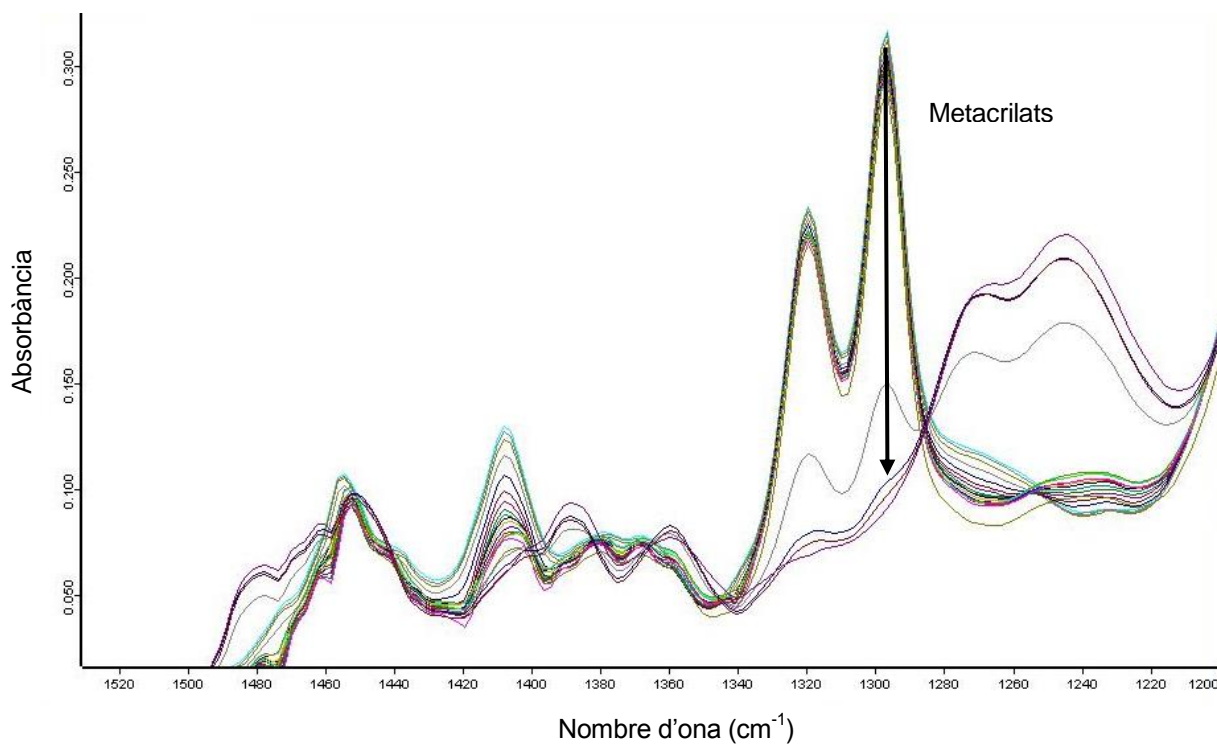


Figura 41. KF1_TMPTA1_HT4 seguiment del curat per FTIR de metacrilats

A partir dels espectres obtinguts per FTIR i quantificant els canvis en les absorbàncies normalitzades corresponents a les bandes dels grups acrilats i metacrilats, s'ha determinat l'evolució de la conversió en front del temps durant la primera etapa de curat tèrmic i després d'irradiar durant la segona etapa. En la Figura 42 es mostren els resultats obtinguts. El salt brusc en la conversió mostrat, correspon a la segona etapa de curat radicalària que té lloc quasi de forma instantània.

Tot i que per l'observació dels espectres FTIR s'esperava que els acrilats reaccionessin completament durant la primera etapa, es pot observar, especialment en formulacions riques en metacrilats que no és així ja que no s'assoleix $\alpha = 1$ fins que no s'irradia amb UV. És durant aquesta segona etapa, on reaccionen tots els metacrilats i els acrilats que no havien pogut reaccionar amb anterioritat per estar possiblement impeditos. Possiblement els acetoacetats desprotonats els hi costa trobar acrilats amb qui reaccionar per l'efecte dilutiu que exerceix el metacrilat en excés que actua com a diluent no reactiu. Malgrat que no es mostra en la Figura 42 a efectes de claredat, durant la primera etapa s'han quantificat el consum de metacrilats i aquest no excedeix en cas de l'1%.

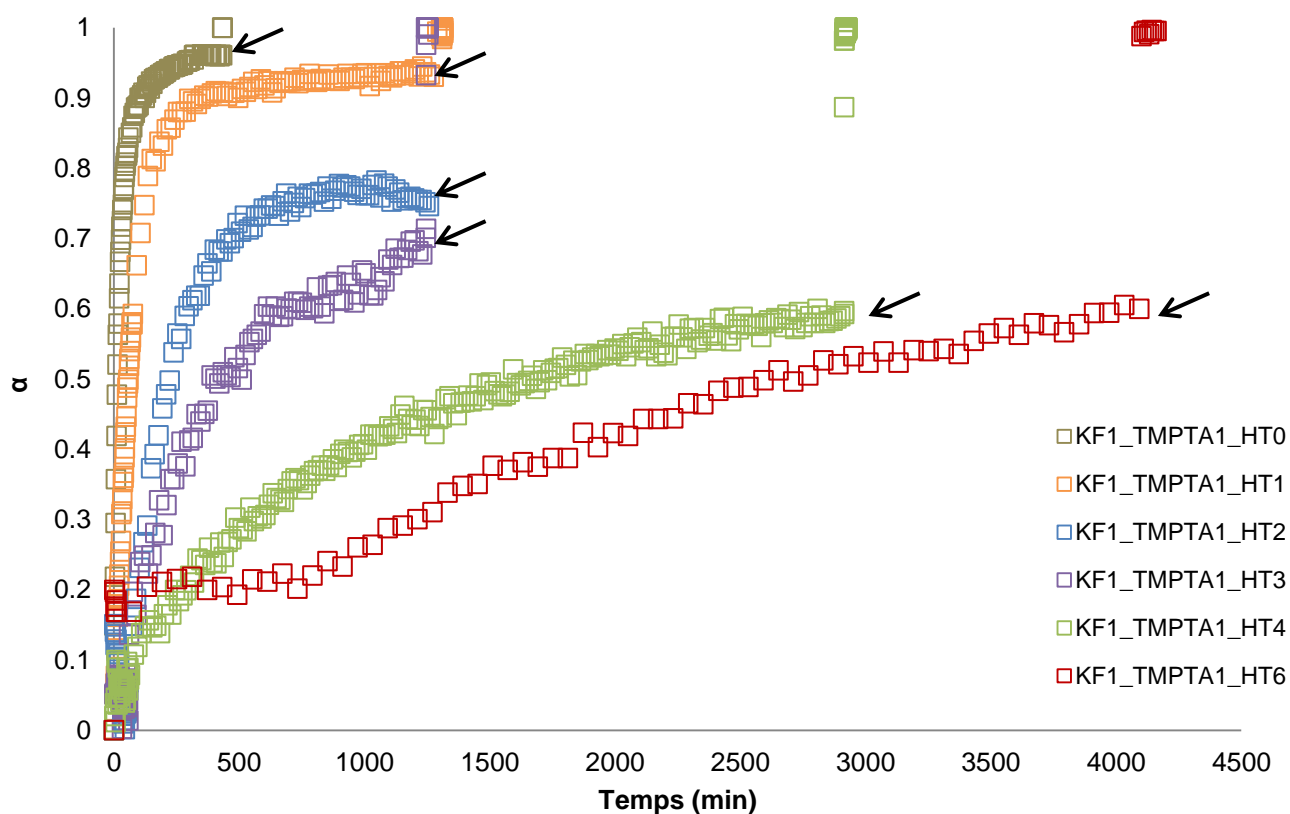


Figura 42. Conversió d'acrilats en la primera i segona etapa analitzada per FTIR en funció del temps de curat. Les fletxes negres indiquen el temps en què s'ha iniciat la irradiació

En la Figura 42 també s'observa clarament com en augmentar el contingut de metacrilats l'addició de Michael (primera etapa) té lloc de forma molt més lenta. Aquest resultat pot explicar-se novament per l'efecte dilutiu que exerceix el metacrilat.

Les fletxes de la Figura 42 indiquen el moment en el que va tenir lloc l'encesa de llum UV i per tant, on van acabar els acrilats que no havien pogut reaccionar en la primera etapa. En aquesta figura no s'han inclòs els metacrilats ja que no reaccionen fins la segona etapa i el seu comportament al aplicar llum UV és com el dels acrilats.

Malgrat que la formulació KF1_TMPTA1_HT6 ha estat estudiada durant el projecte, no s'han inclòs els seus resultats ja que en alguns casos eren una mica anormals i la preparació de mostres era molt complexa donada l'extrema lentitud de la primera etapa de curat.

6.4. Determinació amb DSC de la T_g després de les dues etapes de curat

La caracterització de les T_g , després de la primera etapa de curat i després del curat final (T_{g1} i T_{g2}), s'ha fet per mitjà del DSC amb una programa dinàmic d'escalfament a 10 °C/min. Aprofitant les mateixes experiències, s'han determinat també els canvis que experimenten les capacitats calorífiques durant les mateixes transicions vítres, ΔC_{p1} i ΔC_{p2} .

A la Figura 43 es mostren les corbes calorimètriques obtingudes a l'analitzar les mostres després de la primera etapa de curat i a la Taula 4 les dades calorimètriques associades a aquestes corbes. S'observa que després de la primera etapa, la T_{g1} augmenta i l' ΔC_{p1} disminueix a mesura que disminueix la quantitat de metacrilats. Aquest resultat pot relacionar-se amb l'augment del grau d'entrecreuament en augmentar la proporció d'addició de Michael (primera etapa), ja que els grups metacrilats no participen en aquesta reacció, exerceixen un efecte plastificant. Quan no hi ha metacrilats a la formulació, tot el curat correspon a l'addició de Michael dels grups acetoacetats als acrilats i s'assoleix el màxim grau d'entrecreuament durant aquesta primera etapa.

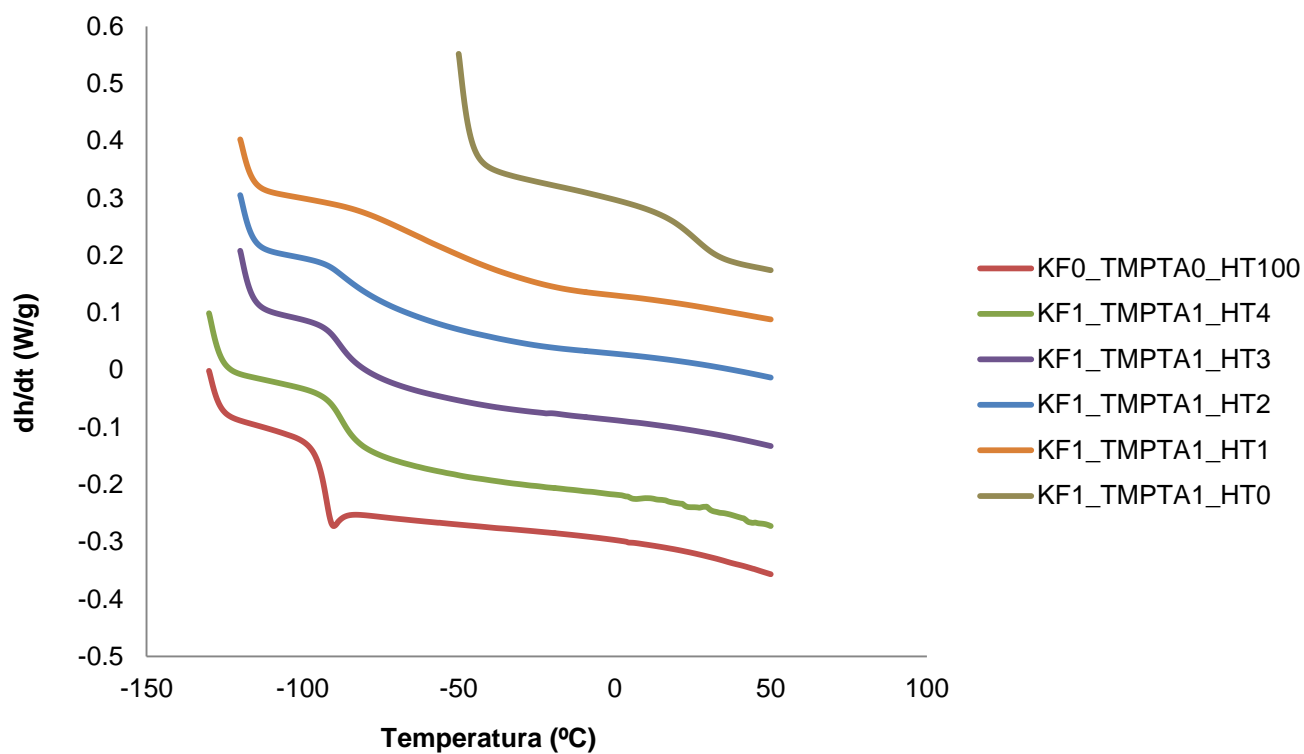


Figura 43. T_g 's de les formulacions després de la primera etapa de curat variant la quantitat de metacrilats

Mostra	T_{g1} [°C]	ΔC_{p1} [Jg ⁻¹ K ⁻¹]
KF0_TMPTA0_HT100	-95,1	0,718
KF1_TMPTA1_HT4	-83,4	0,642
KF1_TMPTA1_HT3	-79,3	0,598
KF1_TMPTA1_HT2	-71,3	0,549
KF1_TMPTA1_HT1	-48,8	0,465
KF1_TMPTA1_HT0	23,0	0,403

Taula 4. Dades calorimètriques de les formulacions després de la primera etapa de curat

Un cop les mostres van curar tèrmicament, van ser irradiades amb llum ultravioleta i es van postcurar a 120°C durant una hora. Posteriorment, es van determinar les seves T_g 's mitjançant DSC i escalfant a 10°C/min. A la Figura 44 i a la Taula 5 es mostren els resultats calorimètrics obtinguts. Es pot observar com la temperatura de transició vítria dels materials completament curats augmenta i l' ΔC_{p2} disminueix a mesura que augmenta la quantitat de metacrilats afegida. Aquest resultat esperat, pot relacionar-se amb la major T_g que presenta la xarxa pura de metacrilat (KF0_TMPTA0_HT100) respecte a la xarxa pura formada per addició de Michael (KF1_TMPTA1_HT0).

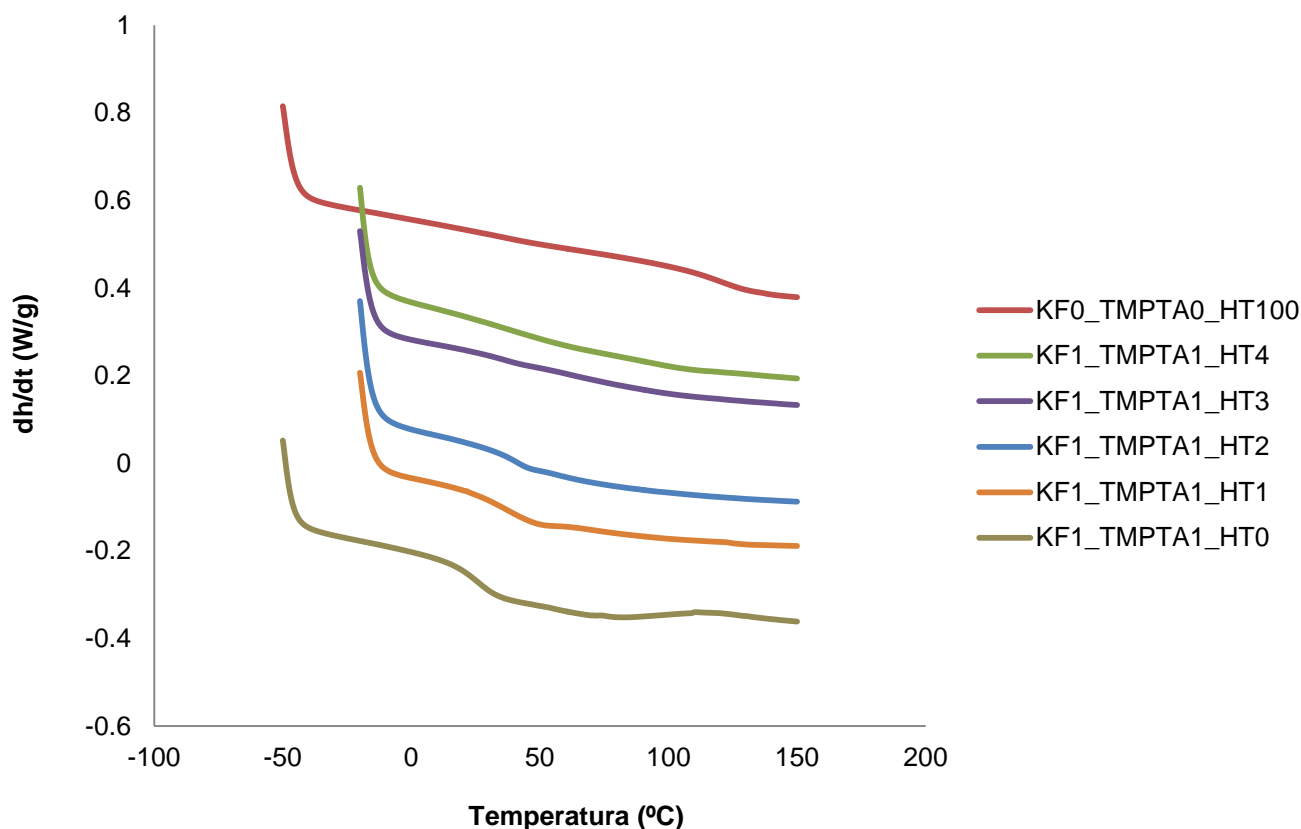


Figura 44. T_g 's de les formulacions variant la quantitat de metacrilats

Mostra	T_{g2} [°C]	ΔC_{p2} [Jg ⁻¹ K ⁻¹]
KF0_TMPTA0_HT100	119,4	0,198
KF1_TMPTA1_HT4	110,2	0,218
KF1_TMPTA1_HT3	85,3	0,241
KF1_TMPTA1_HT2	50,5	0,257
KF1_TMPTA1_HT1	36,5	0,344
KF1_TMPTA1_HT0	24,7	0,388

Taula 5. Dades calorimètriques de les formulacions curades i postcurades

Comparant els resultats de les T_g 's al final de la primera etapa de curat i després del curat total, es pot observar com aquesta augmenta fortament durant la segona etapa, ja que tots els metacrilats que estaven dissolts sense reaccionar, reaccionen augmentant la densitat d'entrecreuament i la rigidesa del material format.

6.5. Anàlisi termomecànica

6.5.1. Determinació del mòdul elàstic (E') i del factor de pèrdues ($\tan \delta$)

En aquesta secció s'estudien les propietats dinamomecàniques de tots els materials preparats, assajats a la freqüència d'1 Hz mitjançant experiments dinàmics a una velocitat d'escalfament de 3°C/min.

En les Figures 45 i 46 es mostren respectivament les representacions del mòdul elàstic enfront la temperatura i del factor de pèrdues ($\tan \delta$) enfront la temperatura de totes les formulacions estudiades.

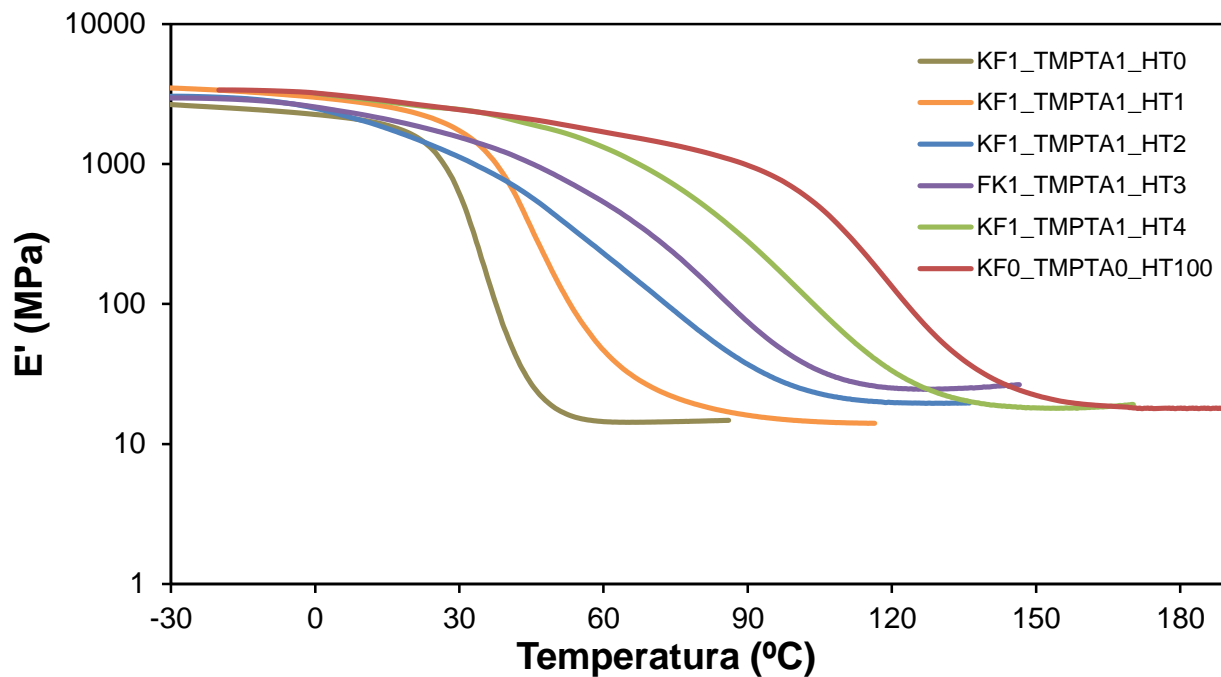


Figura 45. Mòdul elàstic enfront la temperatura

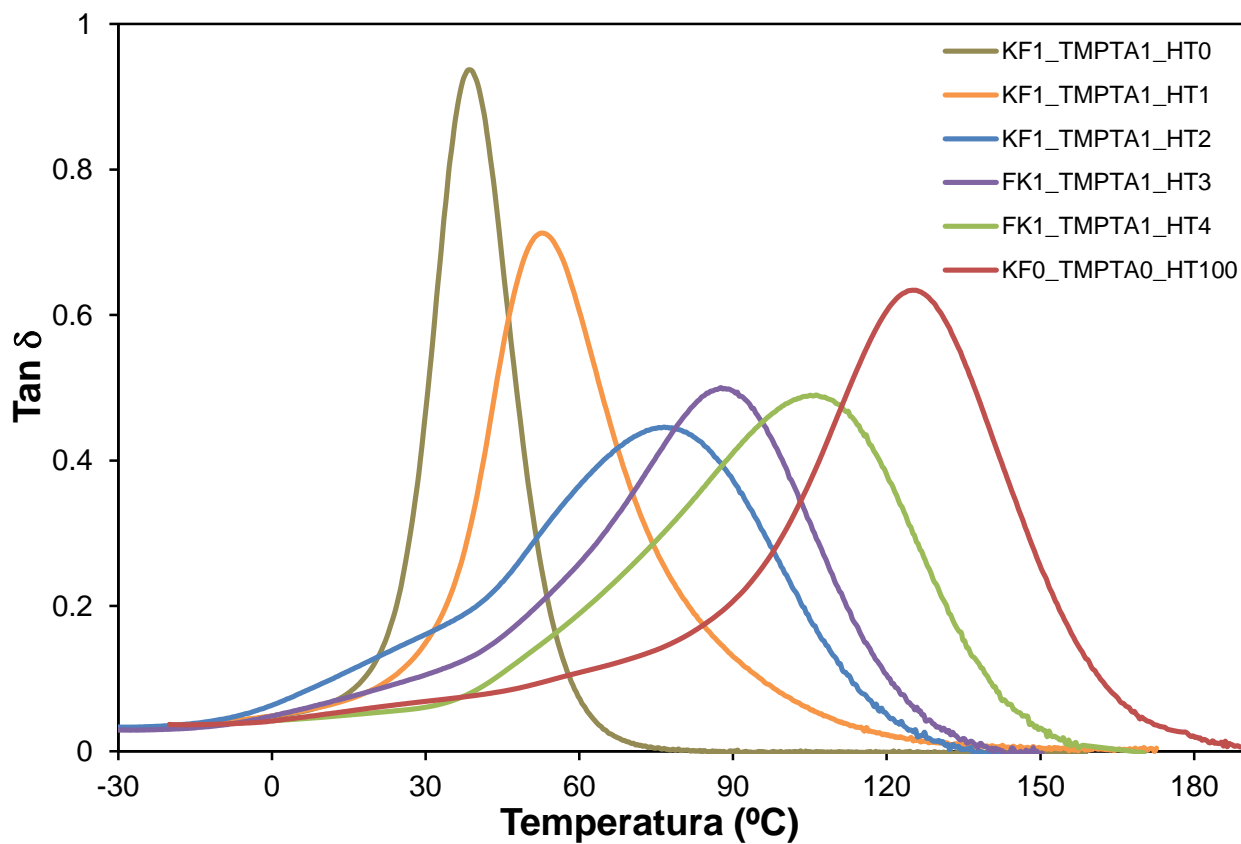


Figura 46. Factor de pèrdues enfront la temperatura

En les dues gràfiques es pot observar com en augmentar el contingut de metacrilat a les formulacions, les corbes es desplacen a altes temperatures. Aquest resultat està d'acord amb l'observat prèviament per DSC, on es podia veure que les formulacions riques en metacrilat presentaven una T_g més elevada. Tal com ja s'ha dit, aquest resultat s'ha d'atribuir fonamentalment al fet que els metacrilats purs tenen una T_g i rigidesa clarament més elevada que la formulació pura on tot el reticle està format per addició de Michael d'acetoacetats a acrilats.

En referència al mòdul relaxat a temperatures per sobre de T_g i a la intensitat del màxim de $\tan \delta$, els resultats no són clars. Per una banda, sembla que en augmentar el contingut de metacrilats el material estigui més entrecreuat (major mòdul i menys alçada de $\tan \delta$), però a continguts molt alts en metacrilats sembla que l'entrecreuament torni a disminuir.

D'acord amb la funcionalitat dels monòmers reactius a les dues etapes de curat, en l'addició de Michael la funcionalitat és 3, mentre que en l'homopolimerització dels metacrilats la funcionalitat promig del monòmers és 2,5. Per tant semblaria que l'entrecreuament podria disminuir en augmentar el contingut de metacrilats. De totes formes, com una part dels acetocaetats no reaccionen, especialment en formulacions riques en metacrilats, i la funcionalitat de les dues etapes és relativament semblant, la tendència final no és del tot clara. En qualsevol cas, s'ha obtingut una família de materials amb T_g 's molt diferenciades; el que permet pensar en la seva utilització en un ampli rang d'aplicacions.

6.5.2. Determinació de la α_{gel}

La determinació de la conversió d'acrilats teòrica en el punt de gel, α_{gel} , durant la primera etapa del curat s'ha determinat assumint un mecanisme de policondensació ideal i aplicant l'ecuació de Flory-Stockmayer: (J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu and R. J. J. Williams, Thermosetting polymers, Marcel Dekker, New York, 2002)

$$\alpha_{gel} = \frac{1}{\sqrt{r(f-1)(g-1)}} \quad (7)$$

On r és la relació entre grups acrilat i hidrògens reactius de l'acetoacetat, f és la funcionalitat del K-FLEX®7301 ($f = 3$) i g la del TMPTA ($g = 3$). Com que en totes les formulacions estudiades la relació entre acrilat i acetoacetat no varia i tampoc ho fan les funcionalitats f i g , la α_{gel} teòrica és la mateixa per totes elles i val 0,5.

Amb el temps que triga el material a gelificar en el TMA, t_{gel} i les corbes conversió-temps determinades per FTIR, es pot determinar la conversió de grups acrilat assolida quan el material gelifica, α_{gel} . A la Taula 6 es recullen les dades de t_{gel} i de α_{gel} experimental i teòrica, calculada aquesta última utilitzant l'equació (7).

Formulació	α_{gel} teòrica	α_{gel} experimental	t_{gel} (min)
FK1_TMPTA1_HT0	0,5	0,55	22
FK1_TMPTA1_HT1	0,5	0,57	85
FK1_TMPTA1_HT2	0,5	0,53	228
FK1_TMPTA1_HT3	0,5	0,53	480
FK1_TMPTA1_HT4	0,5	0,51	1850

Taula 6. α_{gel} teòric i experimental de cada formulació amb el temps que han trigat en gelificar

En la Taula 6 s'observa que a mesura que augmenta la quantitat de metacrilat afegida, s'incrementa molt el temps que necessita el material per gelificar. Aquest resultat està d'acord amb els resultats mostrats per FTIR, on en augmentar el contingut de metacrilat, la primera etapa del curat s'alentia per l'efecte dilutiu d'aquest monòmer. També s'observa que l' α_{gel} teòrica es una mica més petita que l'experimental. Valors més alts de conversions a la gelificació poden estar relacionats amb la baixa reactivitat del segon protó d'acetoacetat i amb les reaccions intramoleculars. (Tanaka, Y; Stanford, J. L.; Stepto, R., 2012)

6.6. Caracterització de la degradació tèrmica

La caracterització de l'estabilitat tèrmica s'ha dut a terme amb l'anàlisi termogravimètrica (TGA). A la Figura 47, on es mostren les corbes de pèrdua de pes en front de la temperatura, es pot veure com a mesura que s'augmenta la quantitat de metacrilat addicionat, l'estabilitat tèrmica del material disminueix fortament i de forma proporcional al contingut de metacrilat. Aquests resultats estan d'acord amb la baixa estabilitat tèrmica observada en general en metacrilats. També s'observa com en les formulacions riques en acetotacetat/acrilat queda una mica més de residu carbonós al final del procés degradatiu, malgrat que el percentatge de massa romanent en cap cas és gaire significatiu.

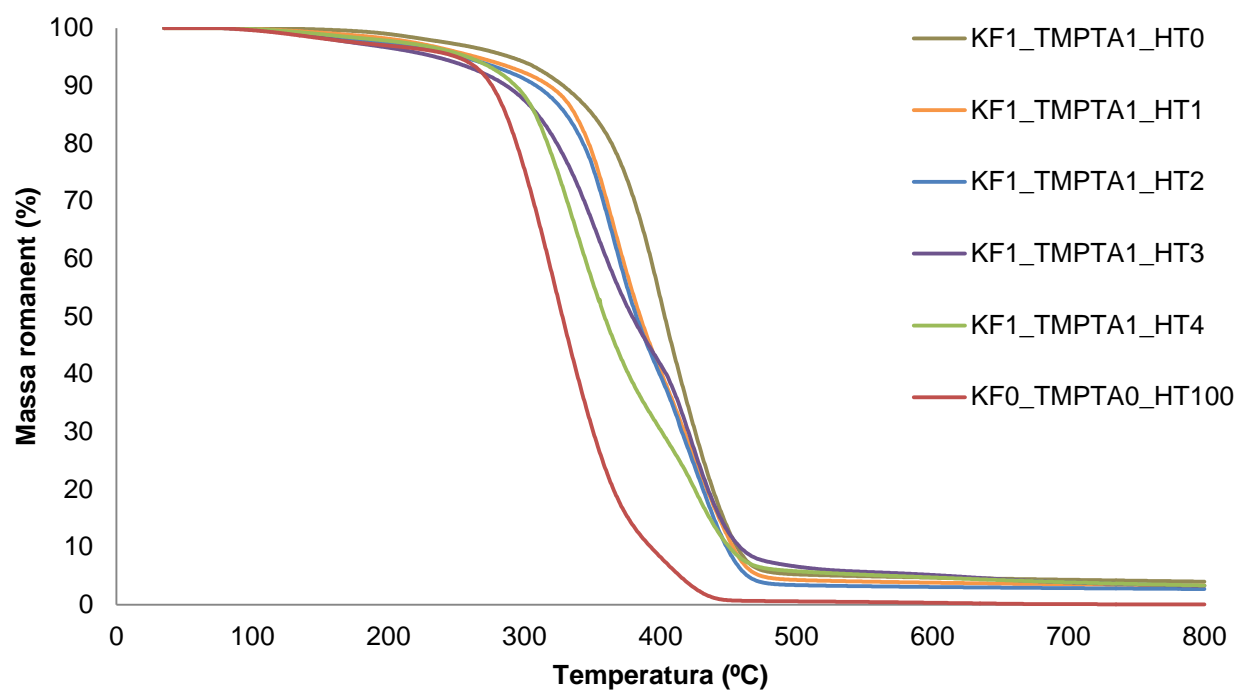


Figura 47. Resultats de la TGA graficant la massa romanent enfront la temperatura

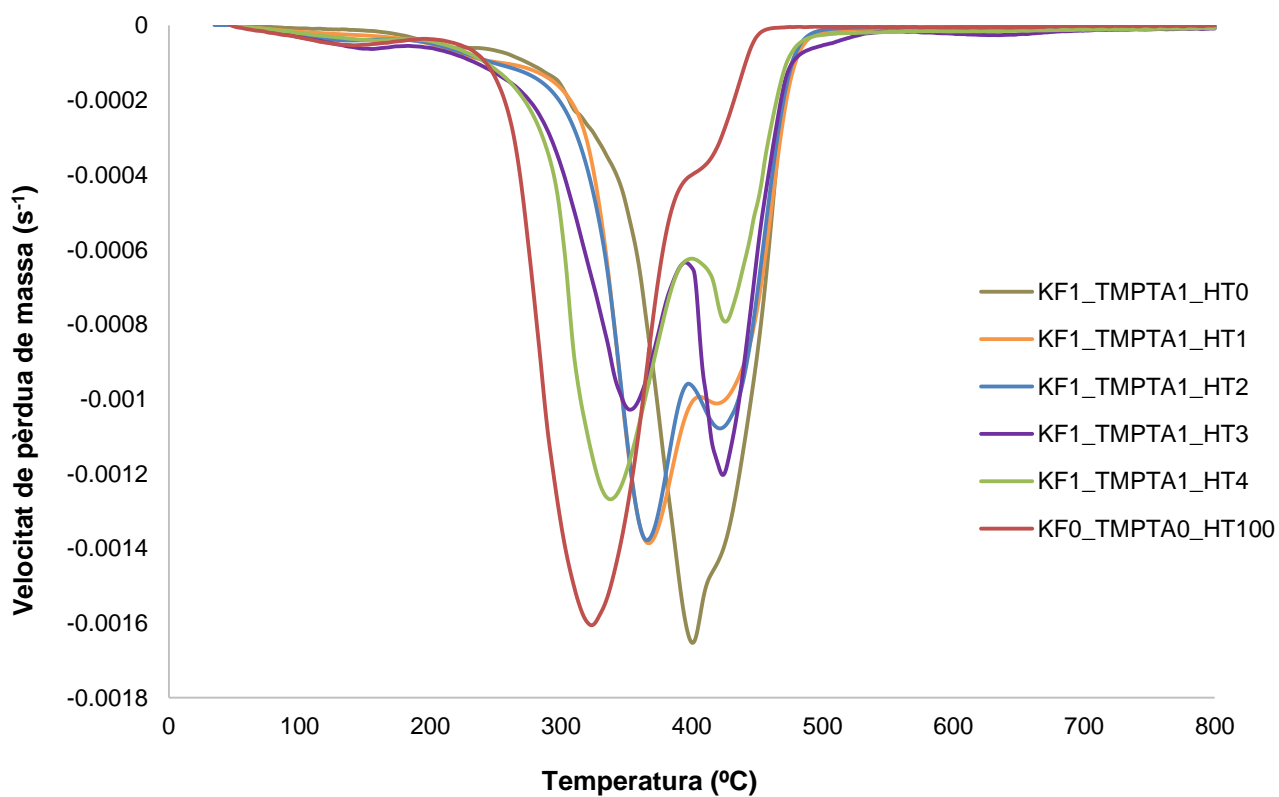


Figura 48. Gràfica de la velocitat de pèrdua de massa enfront la temperatura

A la Figura 48 es mostren les corbes de velocitat de pèrdua de pes en front a la temperatura. En elles es pot apreciar l'existència de dos processos degradatius i com a mesura que disminueix el contingut en metacrilat, el pic que apareix a major temperatura s'incrementa i el que apareix a menor temperatura disminueix. També es pot veure com les formulacions de metacrilat i d'acetoacetat acrilat pur es degraden en un sol pas, en la regió del primer i segon pic respectivament. Tentativament, es pot atribuir majoritàriament el primer pic a la degradació del reticle de metacrilat i el segon a degradació del reticle format durant l'addició de Michael dels acetoacetats als acrilats.

A la Taula 7 es mostren les temperatures de màxima velocitat de pèrdua de pes associades als dos processos degradatius observats en la Figura 48. En general es pot observar com la segona degradació té lloc a temperatura pràcticament constant, mentre que la temperatura de la primera augmenta en augmentar el contingut en reticle acetoacetat/acrilat. Es pot concloure per tant, que aquest darrer reticle augmenta l'estabilitat del reticle de metacrilat, però l'estructura de metacrilat no disminueix l'estabilitat del reticle acetoacetat/acrilat.

Formulació	$T_{màx,1}$ (°C)	$T_{màx,2}$ (°C)
KF1_TMPTA1_HT0	-	400/424
KF1_TMPTA1_HT1	368	424
KF1_TMPTA1_HT2	365	423
KF1_TMPTA1_HT3	350	424
KF1_TMPTA1_HT4	33	423
KF0_TMPTA0_HT100	32	-

Taula 7. Temperatures de màxima velocitat de pèrdua de pes

7. Avaluació de l'impacte ambiental

En aquest projecte s'han tingut en compte aspectes mediambientals, tal i com marquen les directrius de l'Escola en la realització de Treball Final de Grau i d'acord amb el concepte de sostenibilitat que ha de regir en qualsevol projecte.

La principal diferència d'impacte ambiental entre el sistema *B-staging* utilitzats habitualment en processos industrials i el curat dual descrit en aquest projecte és que el sistema estudiat no requereix l'ús de dissolvents per poder reaccionar, cosa que sí acostuma a passar en sistemes *B-stage*. D'aquesta manera, durant el curat de formulacions acetoacetat/acrilat/metracrilat no s'alliberen substàncies volàtils. A més a més, com els materials queden completament curats, no queden fraccions solubles que puguin migrar cap a l'exterior.

Tots els experiments s'han dut a terme a la temperatura ambient de 35°C, tret del postcurat que s'ha fet a 120°C. La baixa temperatura de curat suposa un gran estalvi energètic i fa aquest projecte molt atractiu per ser aplicat a nivell industrial.

Durant tota la part experimental del projecte s'ha tingut cura de disposar els residus (restes de material, vials, etc.) en els dipòsits habilitats per a aquest ús. Posteriorment, tots els residus s'han enviat a les plantes d'eliminació pertinents per a aplicar-los el tractament idoni sota les condicions adequades.

8. Avaluació econòmica

S'ha realitzat un estudi econòmic respecte el cost total del present projecte. En total s'han tingut en compte tots els aspectes que han implicat algun tipus de despesa. Aquests aspectes es poden classificar en tres grups fonamentals: despeses de materials, d'instrumentació i de personal.

Pel que fa al cost dels materials, s'ha considerat la quantitat utilitzada de cada material i el seu cost. En l'estudi preliminar, les mostres preparades eren d'1g aproximadament mentre que per l'estudi de la família amb diferents proporcions de metacrilats s'han preparat mostres de 2 o 3 g. La Taula 8 mostra la quantitat, el preu del material i el preu total.

Producte	Quantitat (g)	Preu per unitat (€/g)	Preu total (€)
K-FLEX®7301	21	0,33	6,93
TMPTA	18	0,598	10,764
HEMA	13	0,0676	0,8788
TEGDMA	5	0,077	0,385
DBN	3	3,44	10,32
DMPA	2,5	0,178	0,445
Xeringues (ud)	7	0,15	1,05
Agulles (ud)	7	0,07	0,49
Silicona	3	0,01	0,03
Preu total (€)			31,29

Taula 8. Costos dels materials

Pel que fa a les despeses d'instrumentació, s'ha comptat per cada assaig l'amortització de cada equip, el manteniment, el consum d'energia i els corrents de gasos inerts. L'estimació de tots aquest costos s'ha establert a partir del que cobra el grup de recerca del laboratori de Termodinàmica per realitzar aquest tipus d'assaig a altres membres de la comunitat científica.

Equip	Nº d'assajos	Preu per assaig (€/assaig)	Preu total (€)
DSC	40	50	2.000
TMA	15	50	750
TGA	20	50	1.000
DMTA	20	100	2.000
FTIR	41	25	1.025
Preu total (€)			6.775

Taula 9. Costos d'instrumentació

Finalment, s'han calculat els costos del personal. En aquest projecte, s'ha comptat amb dos directores i un investigador tècnic.

Càrrec	Dedicació (h)	Preu per hora (€/h)	Preu total (€)
Director	25	40	1.000
Codirector	25	40	1.000
Investigador tècnic	600	10,5	6.300
Preu total (€)			8.300

Taula 10. Costos de personal

Fent un suma de tots els costos descrits anteriorment, el cost total del projecte és de 15.106,29€.

9. Conclusions

Les conclusions més rellevants d'aquest projecte són les següents:

- S'ha preparat una nova família de termoestables acetoacetat/acrilat/metacrilat mitjançant curat dual seqüencial, en que la primera etapa consisteix en una addició de Michael d'un acetoacetat a un acrilat catalitzada per una base i la segona la homopolimerització controlada de metacrilats mitjançant irradiació amb llum ultraviolada.
- El caràcter seqüencial d'aquest nou sistema estudiat es basa en el caràcter autolimitant de les addicions de Michael i en el fet que els metacrilats no poden reaccionar mitjançant aquest tipus de reaccions.
- El fet de que la segona etapa del curat es pugui activar a voluntat quan s'irradia amb llum UV, permet emmagatzemar il·limitadament els materials després d'aquesta primera etapa i fins i tot conformar-los abans d'activar la segona etapa per assolir les propietats finals.
- La nova família de materials preparats presenta un ampli ventall de propietats al final de les dues etapes de curat, sent gomosos i per tant conformables al final de la primera etapa i rígids i amb elevades propietats al final de la segona.
- És possible dissenyar materials amb propietats fetes a mida, mitjançant el procediment de curat dual proposat, controlant la reactivitat, funcionalitat i estructura dels monòmers, així com la composició de la mescla.
- S'ha previst les possibles aplicacions com la preparació de components amb formes complexes.

10. Agraïments

En primer lloc, vull agraïr als meus directors Xavier Ramis i Xavier Fernández Francos que m'hagin donat la oportunitat de fer el meu treball de fi de grau amb ells i especialment per la paciència, suport i gran ajuda que m'han donat durant aquests mesos. Especialment al Xavier Ramis, gràcies per tota l'ajuda i per la motivació inclús quan els resultats no eren els esperats.

També vull agraïr a l'Osman, la Vanessa i al Josep Maria Morancho l'ajuda que m'han prestat tot i no ser responsabilitat seva.

Mama gràcies per tot el teu suport, ha estat difícil però en el fons sabies que ho aconseguiria. Papa gràcies per donar-me els ànims que més d'un cop m'han fet falta. Marta, si jo ho puc fer, tu també. No et desanimis mai i pensa que tot esforç té una recompensa.

Gràcies Club Esportiu per donar-me un trimestre divertit i on he conegut a molta gent interessant. Sou els millors!

I com no, gràcies Mireia. Ets el millor que m'emporto d'aquests anys aquí, no tinc suficients paraules d'agraïment cap a tu. Qui m'anava a dir que trobaria una amiga tan igual a mi però tan diferent a l'hora. Hem patit però això ja és nostre, ho celebrem amb un japo? Timesburg? Foster's?

11. Bibliografia

Flores, M; Tomuta , AM; Fernandez Francos, X; Ramis, X; Sangermano, M; Serra, A. (2013). A new two stage curing system: Thiol-ene/epoxy homopolymerization using a allyl terminated hyperbranched polyester as reactive modifier. *Polymer*, 5473-5481.

Flores, M; Tomuta, AM; Fernandez Francos, X; Ramis , X; Sangermano, M; Serra, A. (2007). Effect of introducing a cationic system into a thiol-ene photopolymerizable formulation. *Journal of Polymer Science*, 4829-4843.

González, G., Fernández Francos, X., Serra, À., Sangermano, M., & Ramis, X. (2015). Environmentally-friendly processing of thermosets by two-stage sequential aza-Michael addition and free-radical polymerization of amine-acrylate mixtures. *Royal Society of Chemistry*, 6987-6997.

[Industries, K. \(2002\). K-FLEX® XM-7301 .](#)

Konuray, A., Fernández Francos, X., Serra, À., & Ramis, X. (2016). Sequential curing of amine-acrylate-methacrylate mixtures based on selective aza-Michael addition followed by radical photopolymerization. *European Polymer Journal*, 256-267.

Kubisa, P., & Penczek, S. (1999). Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers. *Progress in Polymer Science*, 1409-1437.

Lange, J. (1999). Viscoelastic properties and transitions during thermal and UV cure of a methacrylate resin. *Polymer Engineering & Science*, 1651-1660.

Moszner, N., & Rheinberger, V. (1995). polymer network formation by Michael reaction of multifunctional acetoacetates with multifunctional acrylates. *Macromol. Rapid Commun.*, 135-138.

Nair, DP; Cramer, NB; Gaipa, JC; McBride, MK; Matherly, EM; McLeod , RR. (2012). Two-Stage Reactive Polymer Network Forming Systems. *Advanced Functional Materials*, 1502-1510.

Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. Wiley.

Pascault, J., Sautereau, H., & Williams , R. (2002). *Thermosetting polymers*. New York: Marcel Dekker.

Sato, M., Tada, Y., Goto, Y., & Mukaida, K.-i. (1995). Semi-rigid thermotropic liquid-crystalline copolycarbonates comprising main-chain hexafluoropentane segments. *Macromol. Rapid Commun.*, 139-146.

- Tanaka, Y; Stanford, J. L.; Stepto, R. (2012). Interpretation of Gel Points of an Epoxy-Amine System Including Ring Formation and Unequal Reactivity: Measurements of Gel Points and Analyses on Ring Structures. *Macromolecules*, 7197-7205.
- Tejkl, M., Valis, J., Kaplanova, M., Jasurek, B., & Syrový, T. (2012). Inhibition of premature polymerization of cationically polymerizable low viscosity systems. *Progress in Organic Coatings*, 215-220.
- Williams, S., Mather, B., Miller, K., & Long, T. (2007). Novel Michael Addition Networks Containing Urethane Hydrogen Bonding. *Wiley InterScience*, 4118-4128.

12. Llista de taules

<i>Taula 1. Constants cinètiques segons el percentatge de DBN afegit.....</i>	<i>32</i>
<i>Taula 2. Temperatures de transició vítria (T_g) de diferents formulacions de metacrilats.....</i>	<i>35</i>
<i>Taula 3. Formulacions amb els percentatges corresponents a cada etapa.....</i>	<i>36</i>
<i>Taula 4. Dades calorimètriques de les formulacions crues</i>	<i>42</i>
<i>Taula 5. Dades calorimètriques de les formulacions curades i postcurades</i>	<i>44</i>
<i>Taula 6. α_{gel} teòric i experimental de cada formulació amb el temps que han trigat en gelificar.....</i>	<i>47</i>
<i>Taula 7. $T_{màx}$ de degradació.....</i>	<i>49</i>
<i>Taula 8. Costos dels materials.....</i>	<i>51</i>
<i>Taula 9. Costos d'instrumentació</i>	<i>52</i>
<i>Taula 10. Costos de personal</i>	<i>52</i>

13. Llista de figures

Figura 1. Formació d'una xarxa d'un polímer termoestable durant el procés de curat	10
Figura 2. Diagrama TTT d'un sistema termostable	11
Figura 3. Àcid acetoacètic.....	12
Figura 4. Acetoacetat d'alquil.....	12
Figura 5. Espectre RMN del K-FLEX®7301	13
Figura 6. Molècula de K-FLEX®7301	13
Figura 7. Àcid acrílic.....	14
Figura 8. Polimerització cadena radicalària (1)	14
Figura 9. Polimerització cadena radicalària (2)	14
Figura 10. Polimerització cadena radicalària (3)	14
Figura 11. Polimerització cadena radicalària (4)	15
Figura 12. Polimerització fotoquímica d'un metacrilat	15
Figura 13. Esquema de la primera etapa	16
Figura 14. K-FLEX®7301.....	17
Figura 15. TMPTA	17
Figura 16. DBN	17
Figura 17. TEGDMA	17
Figura 18. HEMA	18
Figura 19. Espectòmetre FTIR Brucker Vertex 70 equipat amb un dispositiu de reflectància total atenuada (ATR) amb control de temperatura.....	20
Figura 21. Corba teòrica obtinguda per mitjà del DSC durant el curat dinàmic.....	22
Figura 22. Corba teòrica de la T_g i on també es mostra el càlcul de ΔC_p	23

Figura 23. Termobalança TGA/SDTA 851e/LF/1100	23
Figura 24. Corba teòrica de TGA. Pèrdua de massa (superior) i velocitat òptima de degradació (inferior)	24
Figura 25. Corbes teòriques L-T i dL/dT-T obtingudes amb el TMA. S'assenyalen els coeficients α_g i α_r	25
Figura 26. Corba teòrica del procés de gelificació. Càlcul de α_{gel}	26
Figura 27. Analitzador DMA 800	27
Figura 28. Corba teòrica obtinguda amb el DMTA. Es mostra el mòdul elàstic i la tan δ respecte la temperatura.....	28
Figura 29. Transil·luminador Bio-Link BLX de la marca VilberLourmat	28
Figura 30. Forn d'aire calent de la marca Memmert.....	29
Figura 31. Gràfica curats dinàmics amb diferents percentatges de DBN	30
Figura 32. Conversió de la primera etapa depenent el percentatge de DBN afegit.....	31
Figura 33. Influència de la quantitat de DBN amb la velocitat de les reaccions.....	32
Figura 34. Curats dinàmics amb les dues possibles funcionalitats del K-FLEX®7301	33
Figura 36. Curat dinàmic de la barreja 75%HEMA i 25%TEGDMA	35
Figura 37. KF1_TMPTA1_HT0 seguiment del curat per FTIR d'acrilats	37
Figura 38. KF1_TMPTA1_HT1 seguiment del curat per FTIR d'acrilats	38
Figura 39. KF1_TMPTA1_HT1 seguiment del curat per FTIR de metacrilats	38
Figura 40. KF1_TMPTA1_HT4 seguiment del curat per FTIR d'acrilats	39
Figura 41. KF1_TMPTA1_HT4 seguiment del curat per FTIR de metacrilats	39
Figura 42. Conversió d'acrilats en la primera i segona etapa analitzada per FTIR en funció del temps de curat	40
Figura 43. T _g 's de les formulacions després de la primera etapa de curat variant la quantitat de metacrilats.....	42

Figura 44. T_g 's de les formulacions variant la quantitat de metacrilats	43
Figura 45. Mòdul elàstic enfront la temperatura	45
Figura 46. Factor de pèrdues enfront la temperatura	45
Figura 47. Resultats de la TGA graficant la massa romanent enfront la temperatura	48
Figura 48. Gràfica de la velocitat de pèrdua de massa enfront la temperatura	48

